

Ewa Szmechtig-Gauden, Roman Buczkowski, Artur P. Terzyk, Piotr A. Gauden

Wpływ eksploatacji złoża sorpcyjnego na zmianę struktury porowatej węgla aktywnego

Badania zdolności sorpcyjnej filtrów węglowych stosowanych do uzdatniania wody są bardzo istotne z wielu powodów, m.in. pozwalają stwierdzić, kiedy należy wymienić złożo sorpcyjne lub podać je regeneracji. Obydwie czynności są bardzo kosztowne, choć regeneracja jest tańsza niż wymiana złoża na nowe [1]. Badania przeprowadzone w zakładzie wodociągowym „Dzieńkowice” wykazały, że całkowity koszt stosowania węgla aktywnych z uwzględnieniem ich regeneracji stanowił 11+15% kosztów uzdatniania wody [2,3], przy czym wg doniesień zagranicznych wartość ta waha się w przedziale 12+25% [3,4]. W związku z tym od filtrów węglowych wymaga się, aby charakteryzowały się dużą pojemnością sorpcyjną względem różnych zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych obecnych w wodzie oraz jak najdłuższym czasem pracy. Zatem, aby móc dokładnie oszacować trwałe i nieodwracalne obniżenie zdolności sorpcyjnej węgla aktywnego należy badać zmiany porowatości i chemicznej natury jego powierzchni, wynikające z czasu pracy kolumny sorpcyjnej [5,6]. Wydaje się, że najważniejszy jest pierwszy rok eksploatacji złoża sorpcyjnego, gdyż właśnie w tym okresie obserwuje się największe zmiany struktury porowatej węgla aktywnych [2,7,8].

O zdolnościach sorpcyjnych węgla aktywnego decydują między innymi następujące czynniki [7]:

- rozkład objętości porów oraz pozorna powierzchnia porów (objętość przestrzeni adsorpcyjnej) adsorbentu,
- natura chemiczna powierzchni (grupy funkcyjne, oddziaływanie dyspersyjne i elektrostatyczne, właściwości kwasowo-zasadowe, hydrofobowość oraz zawartość popiołu),
- wielkość, budowa i chemiczne właściwości rozpuszczonych substancji organicznych oraz innych substancji mogących się adsorbować na materiale węglowym,
- parametry charakteryzujące uzdatnianą wodę (pH, zawartość tlenu oraz stężenie związków rozpuszczonych),
- liczebność i rodzaj bakterii.

Wszystkie te czynniki wpływają równocześnie na zdolności sorpcyjne węgla aktywnego i trudno określić, który z nich ma decydujące znaczenie. Dlatego w niniejszym artykule główna uwaga została skupiona na jednym z nich, tj. porowatości węgla aktywnego.

Badania opisane w pracach [9–12] wykazały, że o ilości zaadsorbowanych substancji decyduje nie tylko zawartość mikroporów, lecz ilość i rozmiar mezoporów. Z drugiej strony w innych badaniach [13] stwierdzono, że adsorbent musi mieć szerokie mezopory, bądź nawet makropory, by ilość adsorbującego się kwasu galusowego (duże rozmiary cząsteczki) zwiększyła się wyraźnie w stosunku do adsorpcji na materiale mikroporowatym. Ponadto wymiary makroporów są – wraz z innymi parametrami (granulacja, chemiczne i elektrochemiczne właściwości powierzchni) – istotnym czynnikiem wpływającym na zasiedlanie węgla aktywnego przez bakterie [14]. W związku z tym można stwierdzić, że o zdolności adsorpcji rozpuszczonych związków organicznych o różnej wielkości [7,15], znajdujących się w oczyszczanej wodzie, decyduje obecność różnych porów, zarówno wąskich jak i szerokich [7]. Z drugiej strony wielu autorów w swych badaniach zaniebduje pewne grupy porów [16], bądź wyznacza ich objętość, korzystając z niepoprawnych i przestarzałych modeli teoretycznych [11] lub nie podaje w ogóle metody obliczeń [17,18]. Oczywiście konsekwencją tych nieprawidłowości może być wyciągnięcie niewłaściwych wniosków.

Dotychczasowe wyniki badań porowatości i chemicznej natury powierzchni węgla aktywnych stosowanych w filtrach sorpcyjnych należy uznać za niezadowalające. Dotąd zaproponowano kilka mechanizmów adsorpcji związków organicznych na węglu aktywnym, które tłumaczą zmniejszanie się pojemności sorpcyjnej (wynikające z pracy złoża węglowego):

- blokowanie porów przez duże cząsteczki [15,19],
- trzystopniowy mechanizm wypełniania porów, tj. I – adsorpcja na najbardziej energetycznych centrach, lecz pory nie są blokowane, II – blokowanie porów, ale nadal są dostępne najbardziej energetyczne miejsca adsorpcyjne, III – całkowicie zablokowane pory, a zatem wysokoenergetyczne miejsca adsorpcyjne są niedostępne [20],
- mechanizm adsorpcji i usuwania biologicznego materii organicznej, tj. I – węgiel aktywny jest częściowo regenerowany przez mikroorganizmy w czasie pracy złoża, II – mniejsza biodegradowalność materii organicznej w stosunku do adsorpcji fizycznej w początkowym czasie pracy złoża, która w miarę wpracowania złoża wzrasta, III – biologiczna aktywność mikroorganizmów zwiększa się w wyniku adsorpcji na węglu związków organicznych, IV – nie wszystkie substancje organiczne są biodegradowalne, V – biodegradowalne substancje organiczne zaadsorbowane w wąskich porach (niedostępne dla enzymów) nie są utleniane przez bakterie [21,22].

Dr E. Szmechtig-Gauden, dr hab. R. Buczkowski: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Pracownia Chemicznych Procesów Proekologicznych, ul. J. Gagarina 7, 87–100 Toruń, gaudi@cc.uni.torun.pl

Dr A. P. Terzyk, dr P. A. Gauden: Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Chemii, Zespół Naukowy – Fizykochemia Materiałów Węglowych, ul. J. Gagarina 7, 87–100 Toruń

Wyniki badań wskazują, że parametry techniczne (zalecane w polskich normach), charakteryzujące strukturę porowatą (adsorpcja jodu, fenolu itp.), dają zbyt mało informacji o zmianach porowatości węgla aktywnego [23]. Wydaje się zatem, że najważniejszym sposobem badania tekstury adsorbentów jest szukanie nowych metod doświadczalnych i teoretycznych, pozwalających wytłumaczyć te zmiany. Moore i współpracownicy w 2001 r. podali najbardziej zaawansowany model teoretyczny adsorpcji rozpuszczonych związków organicznych na mikro-mezoporowatym adsorbencie (porównanie struktury węgla aktywnego przed rozpoczęciem pracy złoża oraz w jego początkowym okresie pracy) [7]. Badania dotyczyły porowatości węgla surowych, wpracowanych oraz regenerowanych, wykorzystywanych w filtrach na skalę techniczną (Cincinnati, Ohio), w oparciu o niskotemperaturowe pomiary adsorpcji azotu (77,5 K) i model DFT (*Density Functional Theory* – teoria funkcjonału gęstości) [24]. Największy spadek zdolności sorpcyjnej zanotowano po miesiącu pracy złoża, przy czym w miesiącach zimowych dominowała adsorpcja fizyczna (filtr rozpoczął pracę pod koniec listopada). Początkowo zachodziła ona w mikroporach, gdyż tu znajdowały się wysokoenergetyczne centra adsorpcyjne, a dopiero później w porach szerszych. Zatem adsorpcja fizyczna substancji organicznych najprawdopodobniej przebiegała przez 100+150 dób, kiedy obserwowano największy spadek przestrzeni adsorpcyjnej. W późniejszych miesiącach (począwszy od 200 doby) założono dominację mikrobiologicznego utleniania związków organicznych, choć nie badano aktywności biologicznej mikroorganizmów. Jednakże substancje organiczne nadal były usuwane, a zmiany zdolności sorpcyjnej były już niewielkie. W związku z tym zasugerowano, że w tym okresie związki organiczne były usuwane zarówno na drodze biologicznej jak i fizycznej.

Analizując zmiany objętości przestrzeni adsorpcyjnej Moore i współpracownicy [7] stwierdzili, że wkrótce po rozpoczęciu pracy złoża adsorpcja była znaczna i przebiegała na najbardziej energetycznych centrach znajdujących się w mikroporach i w niewielkiej ilości w mezoporach. Objętość dostępnych mikroporów ulegała zmniejszeniu, podobnie jak pole powierzchni, w wyniku ich zablokowania, bądź zapełniania. Objętość mezoporów w tym wypadku malała w niewielkim stopniu. Kolejny etap odnosił się do 100+150 dób od rozpoczęcia pracy węgla aktywnego. W tym wypadku możliwych jest kilka mechanizmów adsorpcji fizycznej, które mogą wpływać na zmiany dostępnej przestrzeni adsorpcyjnej węgla aktywnego:

- zapełnianie mikroporów (objętość porów i pole powierzchni maleją),
- zwężanie mezoporów (ich objętość maleje), czego konsekwencją jest zwiększenie ilości najwęższych porów (ich objętość rośnie),
- niewielkie zwężanie mezoporów, nie pojawiają się nowe mikropory (objętość mezoporów maleje, a pole powierzchni zmienia się niezauważalnie, gdyż o zdolności do adsorpcji decyduje przede wszystkim liczba mikroporów oraz ich szerokość),
- częściowe zablokowanie (ograniczenie) wejścia do porów (małe cząsteczki, np. azot i/lub hel w badaniach porowatości, mogą przedostać się do tych porów, lecz nie mogą wejść do nich większe cząsteczki substancji organicznych),

– całkowite zablokowanie wejścia do porów (pory stają się niedostępne zarówno dla azotu, helu, jak i związków organicznych),

– adsorpcja znacznej ilości związków organicznych na powierzchni szerokich mezoporów (np. tworzenie warstw adsorbentu w postaci aglomeratów na ściankach mezoporów), silne oddziaływanie pomiędzy cząsteczkami związków organicznych, objętość mezoporów maleje, zaś pole powierzchni nieznacznie się zmienia.

Teoretyczny model zaproponowany przez Moore'a i współpracowników [7] wydaje się zatem najpełniejszy. Sami autorzy podkreślają jednak niedociągnięcia swoich badań – uzdatnianie wody na filtrze węglowym bez poprzedzającego go etapu ozonowania, przez co charakteryzowała się ona zwiększoną zawartością substancji organicznych. Ponadto nie badano aktywności biologicznej mikroorganizmów znajdujących się na adsorbencie. Jak wskazują badania innych autorów [8,25,26], nie uwzględnienie tych dwóch czynników mogło mieć istotny wpływ na interpretację uzyskanych wyników [7].

Cel, zakres, materiały i metody badań

Badania przeprowadzono w okresie od 15 października 1999 r. do 30 października 2000 r. na Stacji Uzdatniania Wody w Toruniu. Badaniom poddawano zarówno wodę ujmowaną z Drwęcy, jak i pobieraną z podziemnego ujęcia infiltracyjnego „Jedwabno”. Skonstruowana na potrzeby doświadczalne stacja pilotowa odwzorowywała proces technologiczny, który jest obecnie wdrażany w stacji wodociągowej [27]. Procedura uzdatniania wody na stacji pilotowej obejmowała następujące etapy [28]:

- ozonowanie wstępne,
 - koagulacja z sedymentacją w osadniku pionowym,
 - filtracja przez złożo antracytowo-piaskowe,
 - ozonowanie wtórne,
 - filtracja przebiegająca równolegle na trzech różnych złożach węglowych, tj. Row Supra 0,8 firmy Norit, Carbon F300 (Filtrisorb 300) i Carbon F400 (Filtrisorb 400) firmy Chemviron.
- Podstawowym celem badań zaprezentowanych w niniejszym artykule było sprawdzenie przydatności wybranych nowoczesnych metod badawczych, służących do szczegółowej analizy porowatości materiałów węglowych, a także określenie stopnia zużycia węgla aktywnego podczas jego eksploatacji i możliwości prognozowania czasu, po którym zajdzie konieczność jego regeneracji, bądź wymiany. Zakres badań obejmował:
- określenie charakterystyki badanego adsorbentu (zawartość popiołu, C, H i S), wyznaczenie parametrów charakteryzujących teksturę (pole powierzchni, objętość poszczególnych grup porów oraz ich średnie szerokości),
 - potwierdzenie obecności zaadsorbowanej materii organicznej na węglu aktywnym w oparciu o pomiary termogravimetryczne,
 - określenie liczebności mikroorganizmów zasiedlających złożo sorpcyjne metodą wytrząsania próbek węgla w buforze fosforanowym,
 - analiza efektywności usuwania organicznych mikrozanieczyszczeń z wody w oparciu o pomiar stężenia OWO.

Jako wypełnienie filtra sorpcyjnego (średnica 14 cm, wysokość 220 cm) zastosowano węgiel aktywny w postaci granulowanej. Prędkość filtracji wynosiła 9 m/h, a czas kontaktu wody ze złożem – 15 min (natężenie przepływu wody przez złożę wynosiło 140 dm³/h).

W grudniu 1999 r. oraz w maju, sierpniu i październiku 2000 r. pobrano próbki węgla aktywnego z filtra sorpcyjnego z wysokości około 0,5 m od powierzchni złoża (za każdym razem w ten sam sposób). Po uprzednim wysuszeniu próbek węgla w temperaturze 378 K do stałej masy, poddano je następującym analizom:

- na zawartość popiołu (wg PN–84/C–97555/08),
- na zawartość C, H, S (badania dla pierwiastkowego węgla i wodoru wykonano w piecu do spalań analizy elementarnej w skali mikro; naważki 2+3 mg poddano spalaniu w atmosferze tlenu, który otrzymano elektrolitycznie; z przyrostu masy pochłaniaczy (do węgla – askaryt, a do wody – chloran (VII) magnezu) określono zawartość węgla i wodoru w próbce; siarkę oznaczono według standardowych metod w skali mikro [29]),

- termicznej (pomiaru wykonano na derywografii typu MOM OD 102 (Węgry, Budapeszt) w następujących warunkach: masa próbki – 100 mg, czułość TG – 100 mg i DTG – 1/3, zakres temperatury – 293+1293 K, szybkość grzania – 5 K/min, atmosfera nad próbką – hel),

- porowatości węgla metodą niskotemperaturowego pomiaru izoterm adsorpcji azotu (zmierzono je w zakresie ciśnień względnych od około $1 \cdot 10^{-6}$ do $p/p_s \approx 1$ w temperaturze 77,5 K; wartość adsorpcji wyrażono w cm³/g, zaś w obliczeniach przyjęto, że gęstość adsorbentu w stanie ciekłym w temperaturze 77,5 K wynosi 0,808 kg/m³; do pomiarów wykorzystano analizator adsorpcyjny ASAP 2010 (Micromeritics, Nocsross, USA) [24], porozymetr rtęciowy Carlo-Erba 1500 (Milan, Włochy) [30,31], metodę gęstości rzeczywistej (helowej) [30,31] oraz gęstości pozornej (rtęciowej) [30,31]).

Badania liczebności bakterii wykonywano codziennie przez około miesiąc w czterech etapach pracy złożów węglowych (listopad, maj, sierpień i październik). Ekstrakcję bakterii z węgla aktywnego przeprowadzano poprzez wytrząsanie z buforem fosforanowym o pH=6,88 [32]. W badaniach użyto około 10 g węgla aktywnego, który zalano buforem fosforanowym (90 cm³) i umieszczono na 30 min na wytrząsarce w łaźni wodnej (T=298 K). Następnie pobrano 1 cm³ uzyskanej zawiesiny, rozcieńczono płynem Rynghiera oraz w celu określenia liczebności bakterii heterotroficznych posiano na stałą pożywkę glukonianową (pH=6,8+7,2) o składzie: 1 dm³ wody wodociągowej, 0,1 g siarczanu(VI) amonu, 0,1 g siarczanu(VI) żelaza(II), 0,1 g glukonianu żelaza(II), 5 g peptonu oraz 15 g agaru zwykłego. Wyekstrahowane bakterie przeliczono na 1 g suchej masy badanego materiału. Bufor fosforanowy o pH=6,88 sporządzono w sposób opisany w pracy [33].

Zawartość ogólnego węgla organicznego oznaczono w próbkach wody pobranych w różnych porach roku i po różnym czasie pracy filtrów węglowych. Próbki wody, utrwalone za pomocą stężonego kwasu siarkowego (pozbawionego węgla organicznego), przechowywano w temperaturze 277+279 K, po czym poddano analizie na zawartość OWO (analizator TOC Shimadzu 5000, Japonia).

Dyskusja wyników

Dla uproszczenia, niniejszą dyskusję ograniczono do analizy wyników uzyskanych dla jednego adsorbentu, tj. węgla F300, natomiast wyniki dla pozostałych dwóch adsorbentów zostały szczegółowo przeanalizowane w pracy [28].

Znanych jest wiele metod badawczych, pozwalających na charakterystykę struktury porowatej węgla aktywnych. Analizy proponowane w polskich normach (liczby jodowa, metylenowa, melasowa, fenolowa oraz detergentowa) pozwalają wyznaczyć między innymi tylko całkowitą pojemność przestrzeni adsorpcyjnej oraz analizować ogólne zmiany porowatości związane z pracą złożów węglowych. Wydaje się, iż bardzo ciekawe wyniki można uzyskać analizując izotermy adsorpcji azotu w temperaturze 77,5 K [7,34,35]. Porowatość adsorbentów – szczególnie węgla aktywnych – można również badać wykonując, jako uzupełniające, inne pomiary niż niskotemperaturowe izotermy adsorpcji azotu, np. porozymetrię rtęciową [30,31] oraz metody densymetryczne [7,30,31,36–38].

W celu określenia wpływu wpracowania złoża węglowego na jego strukturę porowatą wykonano pomiary adsorpcji dla węgla surowego oraz węgla wpracowanych (pobranych w grudniu 1999 r. oraz w maju i październiku 2000 r.), czyli odpowiednio po dwóch, siedmiu i dwunastu miesiącach eksploatacji filtra. Analizę porozymetryczną oraz densymetryczną ograniczono tylko do próbek węgla surowego oraz pobranego w maju 2000 r. (porozymetria) i dodatkowo w październiku 2000 r. (porozymetria i densymetria). Charakterystykę struktury porowatej węgla aktywnych wyznaczono w oparciu o:

- metodę Brunauer-Emmett-Tellera – BET (N₂, T=77,5 K) do wyznaczenia pozornej powierzchni porów (S_{BET}) w zakresie ciśnień względnych p/p_s od około 0,05 do około 0,3 [24,34,39],

- metodę DFT (N₂, T=77,5 K) i oprogramowanie dołączone do przyrządu ASAP 2010 (DFT PLUS) [24] do wyznaczenia całkowitego pola powierzchni (S_{DFT}), pola powierzchni mikroporów (S_{DFT^{mikro}}), pola powierzchni mezoporów (S_{DFT^{mezo}}), całkowitej objętości porów (V_{DFT}), objętości mikroporów (V_{DFT^{mikro}}) i objętości mezoporów (V_{DFT^{mezo}}); parametry V_{DFT^{mikro}} i S_{DFT^{mikro}} obliczono tylko dla porów o średnicach mniejszych niż 2,0 nm (górna granica występowania mikroporów wg klasyfikacji IUPAC [35]); parametry V_{DFT^{mezo}} i S_{DFT^{mezo}} otrzymano z różnic V_{DFT}–V_{DFT^{mikro}} i S_{DFT}–S_{DFT^{mikro}},

- pomiary densymetryczne – do wyznaczenia gęstości helowej (d_{He}), gęstości rtęciowej (d_{Hg}), porowatości porów zamkniętych (ε_{zp}) dla gęstości grafitu d_{nw}=2,267 g/cm³ [40], porowatości porów otwartych (ε_{op}), całkowitej objętości porów (V_{całk}), sumarycznej objętości mezoporów i makroporów (V_{mezo+makro}), będącej różnicą V_{całk} i V_{DFT^{mikro}} (objętość mikroporów wyznaczono wg metody DFT na podstawie izoterm adsorpcji azotu),

- pomiary porozymetryczne do wyznaczenia całkowitej objętości porów (V^{*}_{całk}), będącej sumą V_{poroz} (objętość porów otrzymana z porozymetrii rtęciowej) i V_{DFT^{12,8 nm}} (objętość porów otrzymana z kumulatywnego rozkładu porów (adsorpcja azotu), odnosząca się do porów węższych niż 12,8 nm, tj. najmniejszego rozmiaru porów, dla których ma zastosowanie porozymetria rtęciowa).

Dodatkowe informacje na temat struktury adsorbentu można uzyskać analizując oraz porównując ze sobą średnie szerokości szczelin (L_{sr}). Dotychczas zaproponowano kilka relacji umożliwiających wyznaczenie tego parametru [34,41]. Wartość $L_{sr,DFT}$ można wyznaczyć na podstawie metody DFT, którą uważa się obecnie za najbardziej poprawnie opisującą proces adsorpcji w porach, pomimo że zakłada pewne uproszczenia, między innymi związane z budową adsorbentu [42–46]. W badaniach mikroporowatości dziewięciu ściśle mikroporowatych filmów węglowych otrzymanych z celulozy, a następnie modyfikowanych chemicznie (utlenianie, nanoszenie kationów metali), stwierdzono, iż istotny wpływ na wyznaczenie wartości średniej szerokości szczelin miało przyjęcie określonego obszaru całkowania [34,41]. Badane materiały charakteryzowały się bimodalną strukturą mikroporów. Objętość pierwszej grupy (0,4+0,6 nm – pierwszy pik) stanowiła 82+93% całkowitej objętości wszystkich analizowanych w metodzie DFT porów (zakres wyznaczania rozkładów porów w oparciu o metodę DFT – 0,4+130 nm). Uwzględnienie drugiej grupy porów (1,3+1,5 nm – drugi pik) doprowadziło do znaczącego podwyższenia wyznaczonej całkowitej średniej szerokości mikroporów występujących w filmach węglowych (z wartości zawartych w przedziale od 0,4+0,6 nm do 0,7+0,8 nm). Zatem, ze względu na podobieństwa procesu adsorpcji azotu na filmach węglowych [34,41], mikroporowatych węglach aktywnych [47] oraz badanym w niniejszej pracy węglu aktywnym F300, średnie szerokości szczelin wyznaczono w oparciu o równanie:

$$L_{sr,DFT} = \frac{\int_{L_{DFT,min}}^{L_{DFT,max}} L_{DFT} V_{DFT,różn}(L_{DFT}) dL_{DFT}}{\int_{L_{DFT,min}}^{L_{DFT,max}} V_{DFT}(L_{DFT}) dL_{DFT}} \quad (1)$$

dla każdej z dwóch grup mikroporów, tj. odnoszącej się do tzw. objętości pierwszej struktury mikroporów adsorbentu (pierwszy pik na różniczkowym rozkładzie porów), wypełnianych podczas procesu pierwotnego zapelnienia mikroporów (*primary micropore filling*) [48] – $L_{sr,DFT,I}$ (~1 nm < L_{DFT}), drugiej struktury mikroporów adsorbentu (drugi pik na różniczkowym rozkładzie porów), wypełnianych podczas procesu wtórnego zapelnienia mikroporów (*secondary micropore filling*) [48], $L_{sr,DFT,II}$ (~1 nm < L_{DFT} < ~2 nm) oraz całkowitej struktury mikroporów – $L_{sr,DFT,całk}$ (L_{DFT} < ~2 nm). W zależności (1) znak całkowania zastąpiono sumowaniem, co stanowiło w tym wypadku akceptowalne przybliżenie i jest równoznaczne z przyjęciem założenia, że kumulatywne rozkłady objętości porów są ciągle [44].

Efektywną metodą pozwalającą na określenie ilości zamkniętych i otwartych porów jest analiza porównawcza struktury adsorbentu metodą porozymetrii molekularnej [7,30,31,36–38]. Może ona służyć do wyznaczenia ogólnego parametru charakteryzującego wzajemny stosunek objętości porów do całkowitej objętości ciała stałego, tj. porowatości (ϵ) [49]. Aby określić porowatości porów otwartych (ϵ_{op}) i zamkniętych (ϵ_{zp}) bazuje się na trzech rodzajach gęstości adsorbentu, tj. gęstości nieporowatego materiału węglowego (d_{nw}), gęstości pozornej, nazywanej gęstością rてciową (d_{Hg}) oraz gęstości rzeczywistej, nazywanej gęstością helową (d_{He}). Zależność pomiędzy tymi parametrami wyrażają następujące wzory [31]:

$$\epsilon_{op} = \left(1 - \frac{d_{Hg}}{d_{He}}\right) \cdot 100\% \quad (2)$$

$$\epsilon_{zp} = d_{Hg} \left(\frac{1}{d_{Hg}} - \frac{1}{d_{nw}}\right) \cdot 100\% \quad (3)$$

W oparciu o pomiar gęstości można wyznaczyć także całkowitą objętość porów z zależności:

$$V_{całk} = \frac{1}{d_{Hg}} - \frac{1}{d_{He}} \quad (4)$$

Parametry charakteryzujące strukturę porowatą węgla aktywnego F300 zestawiono w tabelach 1–3.

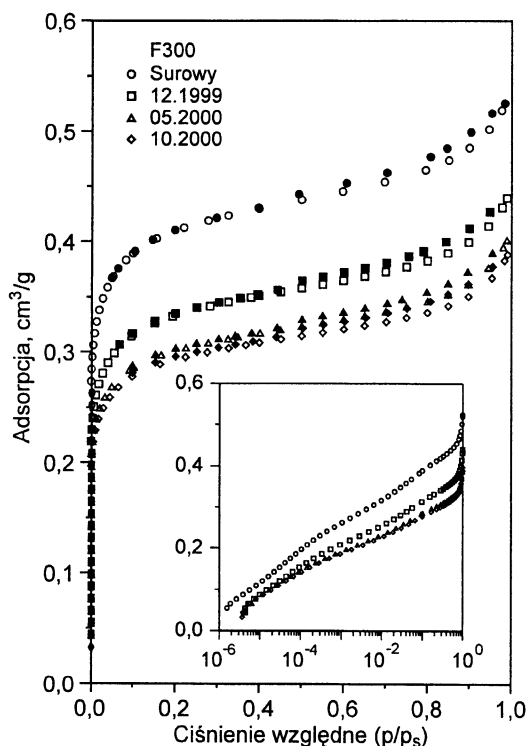
Niskotemperaturowe pomiary adsorpcji azotu

Analizując dane zawarte w tabeli 1 można stwierdzić, że wszystkie badane adsorbenty były układami mikro-mezoporowatymi o silnie rozwiniętej powierzchni (od $S_{BET}=800,5 \text{ m}^2/\text{g}$ – surowy do $S_{BET}=608,4 \text{ m}^2/\text{g}$ – 10.2000 oraz od $S_{DFT}=833,5 \text{ m}^2/\text{g}$ – surowy do $S_{DFT}=530,7 \text{ m}^2/\text{g}$ – 10.2000). Duże wartości pola powierzchni gwarantują dobre zdolności adsorpcyjne badanych adsorbentów i są typowe dla węgla przemysłowych [39]. Wartości pół powierzchni mezo-porów (S_{DFT}^{mezo}) zawarte w granicach od 29,8 m^2/g (12.1999) do 25,0 m^2/g (próbki węgla pobrane w maju i październiku 2000 r.) sugerują, iż powierzchnia mezo-porów była nieznaczna w porównaniu z powierzchnią mikroporów (od $S_{DFT}^{mikro}=806,6 \text{ m}^2/\text{g}$ – surowy do $S_{DFT}^{mikro}=505,6 \text{ m}^2/\text{g}$ – 05.2000). Wskazuje to, iż udział mezo-porów w strukturze badanych adsorbentów był niewielki. W wypadku adsorbentów o silnie rozwiniętej powierzchni, jakimi były niewątpliwie badane węgle, bardziej wygodne i prawidłowe wydaje się stosowanie objętości porów do analizy ich zdolności sorpcyjnych. Wyjściowe węgle aktywne charakteryzowały się dużym udziałem mikroporów w ogólnej porowatości ($V_{DFT}^{mikro} \cdot 100\% / V_{DFT}$), sięgającym około 76%, co potwierdza dominację najwyższych porów w strukturze adsorbentu.

Na rysunku 1 zamieszczono wyniki niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu ($T=77,5 \text{ K}$), odnoszące się do czterech różnych okresów pracy złoża. Przedstawiono na nim krzywe adsorpcji (symbole niewypełnione) oraz desorpcji (symbole wypełnione), zaś na mniejszym fragmencie rysunku 1 zamieszczono analizowane krzywe adsorpcji w skali półlogarytmicznej. Zastosowano logarytmiczną oś odciętych (ciśnienie względne) w celu dokładnego zobrazowania różnic pomiędzy poszczególnymi krzywymi w niższym zakresie ciśnień. Potwierdzeniem wyciągniętych powyżej wniosków (badane układy mają dużą ilość mikroporów) jest kształt izoterm adsorpcji azotu należących do II typu według klasyfikacji IUPAC [34,50].

Tabela 1. Parametry struktury porowatej węgla F300 wyznaczone w oparciu o niskotemperaturowe pomiary adsorpcji azotu

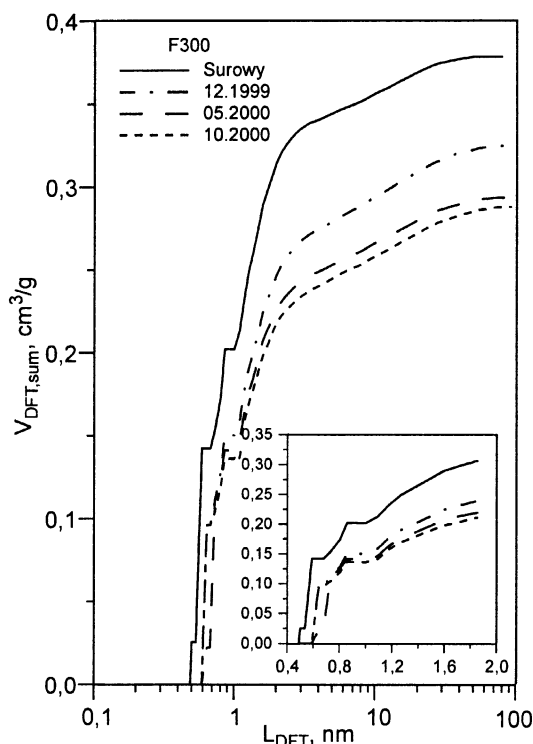
Parametr, jednostka	Surowy	12.1999	05.2000	10.2000
$S_{BET}, \text{m}^2/\text{g}$	800,5	679,7	619,4	608,4
$S_{DFT}^{mikro}, \text{m}^2/\text{g}$	806,6	572,2	505,6	514,0
$S_{DFT}^{mezo}, \text{m}^2/\text{g}$	26,9	29,8	25,0	25,0
$S_{DFT}, \text{m}^2/\text{g}$	833,5	602,0	530,7	539,0
$V_{DFT}^{mikro}, \text{cm}^3/\text{g}$	0,315	0,247	0,227	0,218
$V_{DFT}^{mezo}, \text{cm}^3/\text{g}$	0,063	0,078	0,067	0,070
$V_{DFT}, \text{cm}^3/\text{g}$	0,378	0,325	0,294	0,288
$V_{DFT}^{mikro} \cdot 100 / V_{DFT}, \%$	83,3	76,1	77,1	75,8
$L_{sr,DFT,I} (L_{DFT} < \sim 1 \text{ nm})$	0,632	0,697	0,737	0,689
$L_{sr,DFT,II} (\sim 1 \text{ nm} < L_{DFT} < \sim 2 \text{ nm})$	1,403	1,408	1,409	1,416
$L_{sr,DFT,całk} (L_{DFT} < \sim 2 \text{ nm})$	0,800	0,878	0,900	0,864



Rys. 1. Niskotemperaturowe izoterm adsorpcji azotu ($T=77,5$ K) zmierzone na węglu F300; symbole niewypełnione odpowiadają gałęzi adsorpcyjnej, zaś wypełnione gałęzi desorpcyjnej; na mniejszym rysunku w skali półlogarytmicznej przedstawiono tylko gałąź adsorpcyjną)

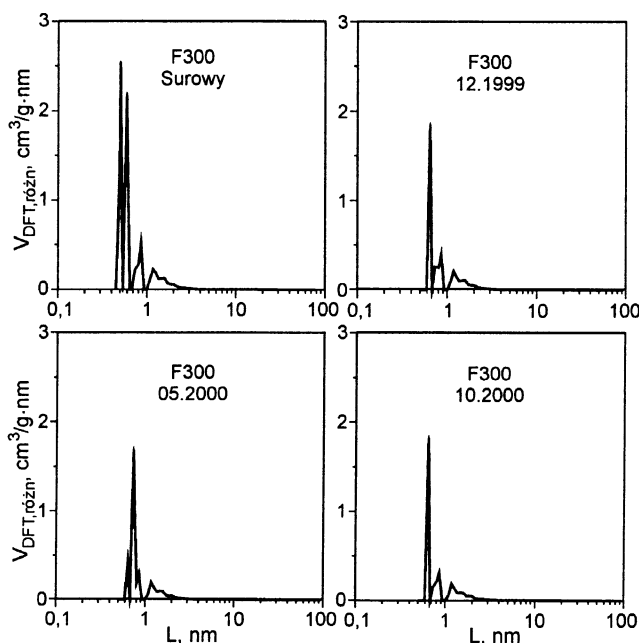
Analizując dane przedstawione na rysunku 1 można stwierdzić, iż w miarę wpracowania złoża maksymalne wartości adsorpcji, charakteryzujące całkowitą zdolność adsorpcyjną ($p/p_s=1$), ulegały zmniejszeniu. Największe różnice zaobserwowano w początkowym okresie pracy złoża (surowy oraz drugi miesiąc), a w dalszym okresie (siódmy i dwunasty miesiąc) stały się one niewielkie. Szczególnie było to widoczne na rysunku przedstawiającym wartości ciśnienia względnego w skali półlogarytmicznej w całym zakresie $p/p_s \approx 1$. Uzyskano zatem identyczne wyniki jakościowe jak te, które otrzymano z oznaczania liczby adsorpcji jodu [28]. Zmiana wartości adsorpcji ($p/p_s=1$) dla skrajnych przypadków wyniosła $0,137 \text{ cm}^3/\text{g}$, co stanowiło 26% różnicę w stosunku do maksymalnej adsorpcji azotu wypełniającego pory surowego węgla F300.

Dodatkowe informacje na temat struktury porów można uzyskać analizując rozkłady wyznaczone w oparciu o teorię funkcjonału gęstości (DFT). Ogromną zaletą tej metody jest możliwość obliczenia rozkładów zmian objętości adsorbentu wypełniającego pory w funkcji ich szerokości w bardzo szerokim zakresie, obejmującym mikropory i mezopory [24,34,47,51]. Dla analizowanych na rysunku 1 niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu wyznaczono całkowite (kumulatywne) rozkłady szerokości porów ($V_{DFT,kum}(L_{DFT})$ – rys. 2), w oparciu o oprogramowanie dołączone do przyrządu ASAP 2010 firmy Micromeritics (DFT Plus) [24]. Kumulatywne przebiegi rozkładów objętości porów pozwoliły stwierdzić, jak zwiększała się ilość adsorbentu w porach (w tym wypadku wyrażona w cm^3/g) w miarę zachodzącego procesu adsorpcji, tzn. jaka część objętości dostępnych porów znajdujących się w analizowanym zakresie szerokości wypełniona jest adsorbentem. Dodatkowe informacje o teksturze adsorbentu można uzyskać badając różniczkowe rozkłady porów



Rys. 2. Porównanie kumulatywnych rozkładów porów dla węgla F300 o różnym stopniu wpracowania uzyskanych na podstawie modelu DFT

($V_{DFT,różn}(L_{DFT})$). Ich analiza pozwala na określenie wzajemnego udziału poszczególnych porów w strukturze adsorbentu. W związku z tym można w przybliżeniu stwierdzić, których porów jest najwięcej, a których najmniej. W celu obliczenia wartości $V_{DFT,różn}(L_{DFT})$, rozkład kumulatywny (rys. 2) opisano krzywą wyglądającą typu *spline*, którą następnie zróżniczkowano numerycznie (rys. 3). Obydwa typy rozkładów ($V_{DFT,kum}(L_{DFT})$ i $V_{DFT,różn}(L_{DFT})$) zostały wykreślone tak, aby oś odciętych (odnosząca się do szerokości porów – L_{DFT}) była osią logarytmiczną. Takie postępowanie



Rys. 3. Porównanie różniczkowych rozkładów porów dla węgla F300 o różnym stopniu wpracowania uzyskanych na podstawie teorii funkcjonału gęstości (DFT)

pozwoili ponownie na dokladniejsze zobrazowanie i uwypuklenie roznic w przebiegach wartosci $V_{DFT,roz\ n}(L_{DFT})$.

Rozniczkowe rozklady porow przedstawione na rysunku 3 wskazuja, ze badane materialy byly adsorbentami mikroporowatymi zawierajacymi niewielka ilosc mezoporow. Charakteryzowaly sie one trojmodalna struktura porow, jednak maksima rozkladow wystepowaly w obszarze mikroporow. Ze wzgledu na dwustopniowy mechanizm adsorpcji zaproponowany przez Gregga i Singa [48] – tworzenie monowarstwy i objemosciowe zapełnienie mikroporow – w strukturze adsorbentu wyrzniciono dwie grupy porow (tab. 1). Pierwsza z nich dotyczy obszaru od 0,5 nm do 1 nm (pierwsze dwa piki – rys. 3), za s druga od 1 nm do okolo 3 nm (trzeci pik – rys. 3).

Analizujac rozniczkowe rozklady mikroporow mozna stwierdzic, iz w miare wpracowywania zloza nie zaobserwowano drastycznej zmiany struktury porow (np. calkowitego zapełnienia pewnej grupy), pomimo zmniejszenia przestrzeni adsorpcyjnej (rys. 1 i 2). O podobienstwie $V_{DFT,roz\ n}(L_{DFT})$ swiadcza podobne ksztalty krzywyc. Z drugiej strony efekt zmniejszania pojemnosci adsorpcyjnej wegla w miare wydłużania pracy zloza weglowego mozna wytumaczyc zmianą udzialu poszczegolnych grup porow (rys. 2).

Na podstawie rozniczkowych rozkladow porow oraz rownania (1) obliczono ich srednie szerokosci (tab. 1). Roznice w wartosciach $L_{sr,DFT}$ (analizowane pod katem czasu pracy zloza) byly niewielkie, za s zmiany wartosci – nieregularne. Sugeruje to, ze pomimo zmniejszania sie objemosci najwzyszych porow (tab. 1, rys. 2), ich sredni rozmiar zmienil sie nieznacznie. Zmalala ich ilosc i znaczenie w calkowitej strukturze (rys. 2), gdyz to wlasnie one decydowaly o zdolnosci sorpcyjnej adsorbentu. Swiadczyly o tym rozniczkowe rozklady porow zamieszczone na rysunku 3. Ponadto nie zmienil sie wzajemny udzial poszczegolnych grup porow. Wskazuje to, iz w wyniku procesu adsorpcji zapełniane byly mikropory oraz wazkie mezopory, za s w mniejszym stopniu byly one blokowane. Ponadto czesc mezoporow ulegla zwenzeniu tak, ze przekszaltacyly sie one w mikropory. Proces ten jednak nie w pelni kompensowal ubytek wcześnie zapełnionych mikroporow.

Pomiary densymetryczne

Metoda dajaca wiarygodne informacje o calkowitej porowatosci ciala stalogo jest metoda densymetryczna, ktora opiera sie na pomiarze gestosci ciala stalogo w piknometrze przy uzczeniu helu lub rtci. Stosujac hel zaklada sie jego pomijalnie mala adsorpcje w warunkach prowadzenia pomiaru oraz pelna dostepnosc struktury porowatej dla molekul gazu, to znaczy odrzuca sie mozliwosc wystapienia tzw. efektu sitowego. Tak wyznaczona wielkosc nazywa sie gestoscia rzeczywista lub gestoscia helowa (d_{He}) i definiuje sie ja jako mase jednostki objemosci ciala porowatego bez porow. Jest to zatem objemosc, jaka zajmuje szkielet materialu porowatego. Gestosc wyznaczona za pomoca rtci jest tak zwana gestoscia pozorną lub

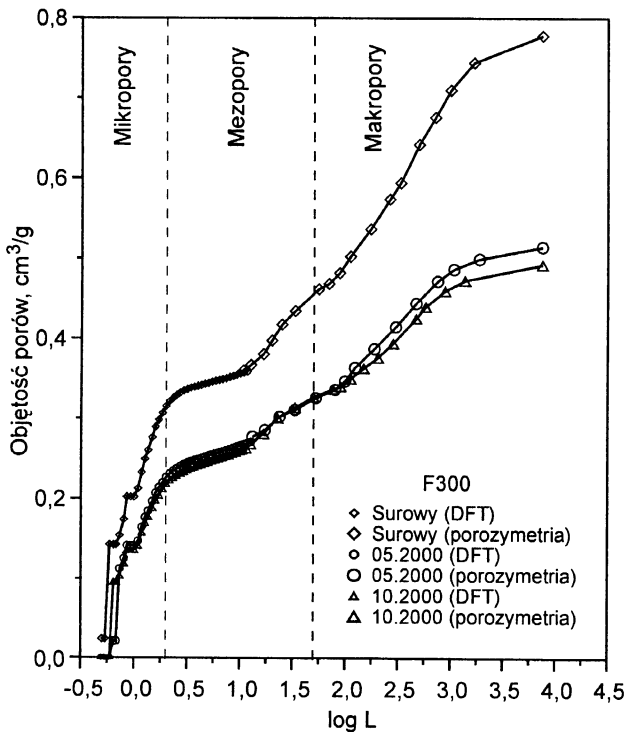
Tabela 2. Porownanie wartosci parametrów charakteryzujacych struktura kapilarna wegla F300 uzyskanych z pomiarow densymetrycznych

d_{He} g/cm ³	d_{Hg} g/cm ³	ϵ_{zp} %	ϵ_{op} %	$V_{ca\ k}$ g/cm ³	$V_{mezo+makro}$ g/cm ³
Surowy					
2,186	0,858	4,92	60,78	0,709	0,394
10.2000					
2,017	0,915	8,78	54,62	0,597	0,434

rteciowa (d_{Hg}) i definiuje sie ja jako mase jednostki ciala porowatego wraz z zawartymi w jej wnertzu porami. Wybór rtci jako cieczy zostal podyktowany wysoka wartoscia kata zwilzania ($\theta=121+150^\circ$), co gwarantuje znikomą penetrację wnętrza porow przez ciecz (przy cisnieniu bliskim 1 atm). Dysponujac gestoscia pozorną i rzeczywista obliczono calkowita objemosc porow ($V_{ca\ k}$) przypadajaca na jednostke masy ciala stalogo zgodnie z rownaniem (4), sumaryczna objemosc mezoporow i makroporow ($V_{mezo+makro}$) oraz procentowa zawartosc porowatosci odnoszacej sie do porow otwartych (ϵ_{op} – rown. (2)) i zamknietych (ϵ_{zp} – rown. (3)). Wartosci wszystkich parametrów otrzymane z pomiarow densymetrycznych (tab. 2) byly zblizone do uzyskanych dla innych niz analizowane w niniejszej pracy adsorbenty mikro-mezoporowate [31,38,39]. Wegle surowe oraz wpracowane charakteryzowaly sie wzglednie wysokimi wartosciami porowatosci (pory otwarte) oraz niska zawartoscia porow zamknietych. Wsokie wartosci ϵ_{op} wskazuja, ze badane adsorbenty mialy silnie rozwinieta struktura porow, ktora jednak po roku pracy zloza ulegla zmniejszeniu. Swiadczyly o tym spadek wartosci ϵ_{op} o 6,16% oraz wzrost wartosci ϵ_{zp} o 3,86% (czesc porow byla zapełniana, za s czesc blokowana). Metoda densymetryczna pozwala takze wyznaczyc calkowita objemosc porow ($V_{ca\ k}$), jako sume wkladu wszystkich grup porow (mikro-, mezo- oraz makroporow). Stwierdzono, ze w miare wydłużania pracy zloza malaly wartosci tego parametru (tab. 2). Zamieszczone w tabeli 2 wartosci $V_{mezo+makro}$ wskazuja, ze badane wegla charakteryzowaly sie znaczna objemoscia mezoporow i makroporow. Analizujac calkowita objemosc mezoporow i makroporow, wyznaczona na podstawie pomiarow densymetrycznych, mozna stwierdzic, ze po kilku miesiacach pracy zloza sorpcyjnego zaobserwowano zwiekszenie udzialu tych dwuch grup porow, a w szczegolnosci – tych najszerszych (>50 nm). Z drugiej strony niskotemperaturowe pomiary adsorpcji azotu (tab. 1, rys. 1) pozwolily stwierdzic, ze objemosci mikroporow i mezoporow ulegly takze zmniejszeniu. Wpracowanie zloz weglowych prowadzilo zatem do pojawienia sie istotnych zmian w wartosciach parametrów zamieszczonych w tabelach 1 i 2 charakteryzujacych struktura porowata (spadek zdolnosci sorpcyjnych filtrów weglowych), co mozna wytumaczyc adsorpcja zwiazkow organicznych i nieorganicznych znajdujacych sie w oczyszczanej wodzie [7].

Pomiary porozymetryczne

Jezei efektywne promienie porow sorbentu sa wieksze od 12+20 nm, w owczas ich badanie na podstawie interpretacji zjawisk kondensacji kapilarnej nastrecza duze trudnosci związane z tym, ze cisnienie czastkowe par, przy ktorym zachodzi kondensacja, zbliza sie do cisnienia pary nasyconej adsorbentu i precyzyjne okieslenie roznic cisnien staje sie niemozliwe. W takim wypadku uzupelnieniem metody sorpcyjnej jest porozymetria rteciowa, oparta na interpretacji zjawisk związanych z zachowaniem sie niezwilzajacych plynów w systemie kapilar. Nalezy zaznaczc, ze pomiar ten nie daje pelnej informacji o rzeczywistej strukturze adsorbentu, lecz informacje o strukturze rownowaznej, nazywanej czesto „strukturą drzewa” [30]. Wynika to z zalozen związanych z przyjeciem okieslonego ksztaltu kapilar oraz mechanizmu zapełniania porow sorbentu rtcia [30,31]. W metodzie porozymetrycznej istnieje dolny próg dostepnosci porow dla cieczy penetrujacej, a zwiekszenie cisnienia komplikuje konstrukcje porozymetru i grozi deformacja badanego materialu, az do jego zniszczenia wlacnie.

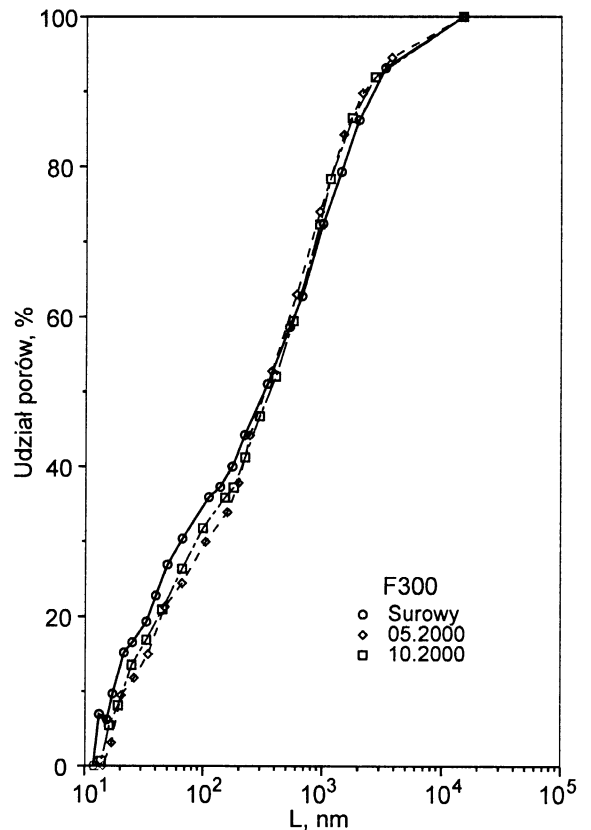


Rys. 4. Kumulatywne rozkłady objętości wszystkich porów węgla F300 (dostępnych dla cząstek azotu (DFT) – węższe pory i rtęci – szersze pory)

Porozymetria rtęciowa stanowi doskonale uzupełnienie niskotemperaturowych pomiarów adsorpcji azotu, gdyż pozwala badać także strukturę makroporów. W pracy [39], w której badano zmiany porowatości związanej z odpopielaniem trzech przemysłowych węgla aktywnych, do wyznaczenia kumulatywnych rozkładów objętości porów wykorzystano równocześnie dwie wyżej wymienione metody. Węższe pory ($L_{DFT} < 12,8$ nm) scharakteryzowano za pomocą DFT, zaś szersze – metodą porozymetrii rtęciowej. Na rysunku 4 porównano kumulatywne rozkłady objętości porów otrzymane dla węgla surowego oraz pobranego w maju i październiku 2000 r. Mniejsze symbole odnoszą się do metody DFT (N_2 , $T=77,5$ K – rys. 2), zaś większe do porozymetrii (do danych doświadczalnych dodano objętość porów uzyskaną z metody DFT, odnoszącą się do porów węższych niż 12,8 nm ($V_{DFT} < 12,8$ nm) – tab. 4), które są niedostępne dla porozymetrii rtęciowej). Przedstawiony na rysunku 4 przebieg krzywych potwierdza dotychczas otrzymane wyniki, tzn. że wydłużenie czasu pracy złóż węglowych prowadzi do obniżenia objętości porów. Największe różnice w przebiegu kumulatywnych rozkładów porów zaobserwowano pomiędzy węglem surowym i pobranym w maju 2000 r. Dłuższa praca złoża nie prowadziła już do istotnych zmian porowatości.

Tabela 3. Porównanie wartości parametrów charakteryzujących strukturę kapilarną węgla F300 uzyskanych z pomiarów porozymetrycznych

$V^*_{całk}$, g/cm ³	V_{poroz} , g/cm ³	$V_{DFT}^{12,8\text{ nm}}$, g/cm ³
surowy		
0,852	0,492	0,360
05.2000		
0,540	0,269	0,271
10.2000		
0,506	0,243	0,263



Rys. 5. Procentowy udział poszczególnych grup porów w strukturze węgla F300 dla trzech okresów pracy filtrów węglowych (pominięto wkład porów mniejszych niż 12,8 nm)

Analizując procentowy udział poszczególnych grup porów (analiza wyników porozymetrii rtęciowej) w strukturze węgla (rys. 5) zaobserwowano niewielkie zmiany pomiędzy trzema próbkami węgla F300.

Wartości całkowitej objętości porów (V_{poroz} – tab. 3) otrzymane z porozymetrii nie były wysokie, lecz nadal typowe dla węgla mikro- i mezoporowatych oraz porównywalne z uzyskanymi z pomiarów densymetrycznych ($V_{całk}$ – tab. 2). Ponownie zaobserwowano ten sam efekt zmniejszania zdolności sorpcyjnych związany z różnym czasem pracy złoża węglowego.

Analiza elementarna

Analiza elementarna wykazała, że zawartość procentowa węgla w próbkach pobranych z złóż wpracowanych, w porównaniu do węgla surowego, uległa zmniejszeniu (tab. 4). Dla surowego węgla F300 zawartość tego pierwiastka wynosiła 91,96%, przy czym po rocznym okresie pracy złóż, zawartość ta zmalała do 81,01%. Ten wynik można tłumaczyć zwiększającym się udziałem masowym materii nieorganicznej, mierzonej po spaleniu jako popiół.

Tabela 4. Zawartość popiołu, węgla, wodoru i siarki w węglu F300 („inne” – stanowią pozostałe pierwiastki, przede wszystkim tlen oraz w mniejszym stopniu azot, wyznaczone z różnicy)

Czas poboru próbki węgla	Popiół %	Węgiel %	Wodór %	Siarka %	Inne %
Surowy	5,82	91,96	1,51	0,70	0,01
12.1999	5,10	87,14	3,92	0,83	3,01
05.2000	7,10	82,77	2,58	1,12	6,43
08.2000	7,85	82,61	2,67	0,72	5,82
10.2000	10,89	81,01	2,26	0,51	5,33

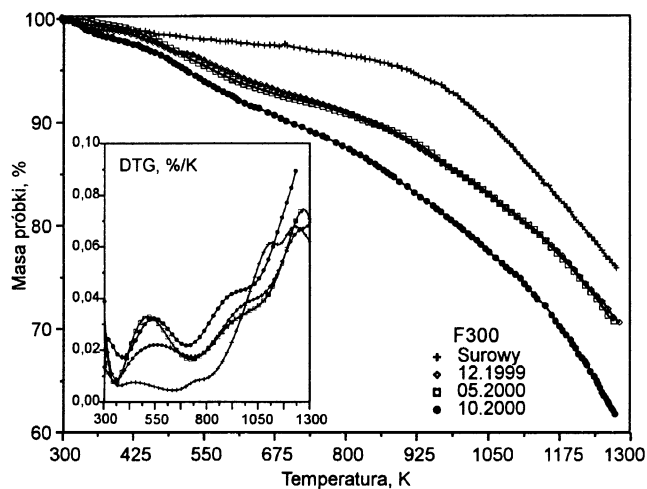
Zawartość procentowa wodoru w badanych próbkach węgla aktywnego wzrosła w widoczny sposób po pierwszych dwóch miesiącach eksploatacji złóż (2,41%). Zawartość procentowa innych pierwiastków (przede wszystkim tlenu oraz w mniejszym stopniu azotu, oznaczone jako „inne” – tab. 4) w badanych próbkach wzrosła także w widoczny sposób (o 3%) w tym samym okresie eksploatacji złoża. Po kolejnych miesiącach zawartości tlenu i wodoru uległy niewielkim zmianom, natomiast ilość siarki w węglach wpracowanych zmieniła się nieznacznie w stosunku do węgla surowych. Obserwowane zmiany mogły być wynikiem adsorpcji materii organicznej na węglach wpracowanych.

Po rocznym okresie pracy złoża zaobserwowano znaczny przyrost popiołu wynoszący około 5%, co oznacza, że węgiel F300 był silnie podatny na sorpcję związków mineralnych oraz metali. Uzyskane zmiany zawartości popiołu, związane z pracą złóż węglowych, były zbliżone do dyskutowanych w literaturze. Dla przykładu, w pracy [37] wykorzystano w badaniach do oczyszczania wody podziemnej i powierzchniowej w skali technicznej (sześć różnych ujęć) węgiel Chemviron F400, analizowany także w pracy [28], mający podobne zdolności sorpcyjne do omawianego węgla F300. Zastosowanie tego adsorbentu spowodowało, że zawartość popiołu wzrosła od 4,8% (węgiel surowy) do 10,0+14,0% (węgle wpracowane, charakteryzujące się tym samym czasem pracy). Całkowicie odmienne wyniki otrzymano w pracy [2]. Pomiar zawartości popiołu w węglach aktywnych na początku i pod koniec okresu eksploatacji (trzy lata) wykazały, że nie wystąpił wyraźny przyrost lub spadek materii nieorganicznej dla dwóch badanych węgli (5,9%→5,6% oraz 8,9%→7,8%). Trzeci z adsorbentów drastycznie zmniejszył zawartość popiołu z 21,8% do 12,4%. W tej samej pracy stwierdzono, że powodem obserwowanych zmian było usuwanie większej ilości materii nieorganicznej ze struktury węgla w czasie pracy złoża, niż akumulacja materii nieorganicznej z zanieczyszczonej wody. Objawem tego były nieregularne zmiany zawartości metali ciężkich. Według cytowanych wyżej prac, zmniejszenie ilości substancji mineralnych zawartych w węglu nie wpłynęło na ich zdolność sorpcyjną ani na wytrzymałość mechaniczną, a także na jakość oczyszczonej wody.

Termogravimetria

Pomiary termogravimetryczne umożliwiają badanie termicznej stabilności różnych adsorbentów, w tym także materiałów węglowych [22,52–56]. W zależności od atmosfery, w której wykonywane są pomiary (powietrze, azot, czy też gazy szlachetne, np. hel) można określić wpływ modyfikacji chemicznej, zawartości popiołu lub materii organicznej na stabilność termiczną węgla.

Wpływ wpracowania złoża węgla aktywnego F300 na jego stabilność termiczną w atmosferze helu był wyraźnie zaznaczony (rys. 6), podobnie jak w atmosferze powietrza [28]. Analiza wzrostu zawartości popiołu w węglach wpracowanych, w stosunku do węgla surowego (tab. 4) sugeruje, że w atmosferze gazu obojętnego wpływ czasu pracy złoża na stabilność termiczną adsorbentów powinien być niewielki. Wskazują na to także wyniki badań nad wpływem odpiecenia (metoda Korvera) na stabilność termiczną trzech węgli o zawartości popiołu 3+25% [39]. W pracy tej stwierdzono, że pomimo drastycznego spadku ilości popiołu do 0,05+0,2%, przy porównaniu poszczególnych próbek, ubytki masy w atmosferze helu nie uległy znacznym zmianom, w przeciwieństwie



Rys. 6. Krzywe TG i DTG w atmosferze helu dla węgla F300 o różnym czasie wpracowania złoża

do zachowania tych samych adsorbentów w powietrzu. Modyfikacja powierzchni węgla aktywnych różnymi utleniaczami może prowadzić do znacznych zmian ich stabilności termicznej [52,55,56]. Zatem pojawianie się dodatkowych grup funkcyjnych na powierzchni adsorbentu, w odniesieniu do materiału wyjściowego, może prowadzić do pojawienia się różnic przy jego obróbce termicznej w atmosferze gazu obojętnego. Ponadto adsorpcja związków organicznych daje podobny efekt, jak zmiana chemicznej natury powierzchni adsorbentu [22,53,54,56].

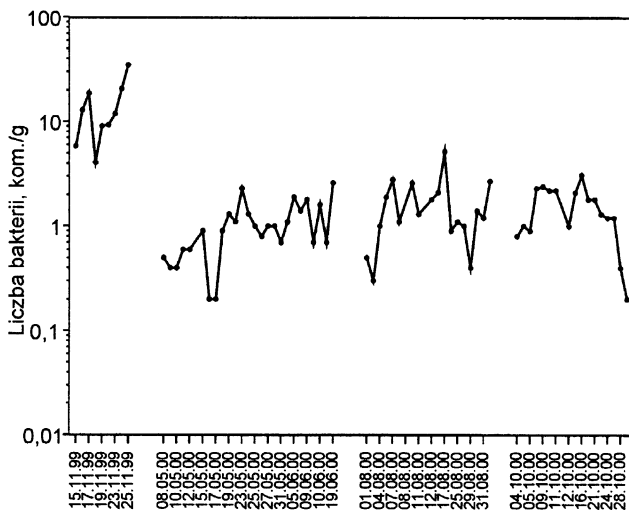
Porównując krzywe TG, uzyskane z analizy w atmosferze helu (rys. 6), stwierdzono spadek trwałości termicznej materii organicznej, zaadsorbowanej na analizowanych węglach aktywnych, związany z wydłużaniem pracy złoża. W związku z tym największy ubytek masy zaobserwowano dla węgla o najdłuższym czasie pracy. Temperatura, w której stwierdzono widoczne zmiany ubytku masy próbek węgla obniżała się w miarę zwiększania czasu pracy złoża. Dla węgla surowego wynosiła ona około 700 K, przy czym po dwóch miesiącach pracy złoża temperatura drastycznie obniżyła się i wynosiła tylko 425 K. Kolejne wydłużanie pracy złóż prowadziło do tego, że widoczne zmiany ubytku masy rozpoczęły się już w temperaturze 300 K. Ponadto stwierdzono, że krzywe TG, odnoszące się do materiałów pobranych w grudniu i maju 2000 r., miały zbliżone przebiegi, różniące się od złoża surowego oraz pobranego w październiku 2000 r. W związku z tym krzywe DTG (rys. 6) dla węgla surowego różniły się od obliczonych dla węgla wpracowanych.

Dla wszystkich badanych adsorbentów pierwszy pik (ok. 400 K) odnosił się do termodesorpcji wody, natomiast dla węgla surowego obserwowano kolejny pik w temperaturze 700 K, jednak oba były mało intensywne. Sytuacja zmieniła się dla węgla pobranych ze złóż wpracowanych, dla których sygnały stały się bardziej intensywne. Ponadto pojawił się trzeci pik w temperaturze 1000 K. Piki, których maksima znajdowały się w temperaturach 700 K i 1000 K, były prawdopodobnie odpowiedzialne za występowanie różnego rodzaju powierzchniowych grup tlenowych. W literaturze [56–58] przyjmuje się, że obecność pików w temperaturach 523 K, 673 K i 923 K spowodowana jest występowaniem odpowiednio grup karboksylowych, laktonowych i fenolowych (hydrochinonów). Nieobecność któregoś z nich lub jego słaba intensywność oznaczać może niewielką zawartość danego rodzaju grup funkcyjnych na węglu aktywnym.

Analizując wyniki badań można stwierdzić, że zarejestrowane pikiny (w przedziale temperatur 600+1000 K) wskazywały głównie na rozkład tlenowych grup funkcyjnych (karbonylowych, fenolowych, węglanowych, karbonylowych i eterowych), o zróżnicowanej trwałości termicznej, występujących na powierzchni węgla. Wzrost zawartości materii organicznej przejawia się zatem pojawieniem się określonych pików (desorpcja termiczna związków organicznych). Można zatem stwierdzić, że zmiany masy obserwowane na rysunku 6 korelują ze zmianami adsorpcji zobrazowanymi na rysunku 1.

Analiza mikrobiologiczna

W początkowym okresie pracy filtrów węglowych, pomimo niesprzyjająco niskiej temperatury, na złożach rozwinęła się flora bakteryjna (rys. 7). Stwierdzono większą liczbę bakterii zasiedlających węgiel pobrany z górnej warstwy złoża (powierzchnia) niż ze środka kolumny, czasami prawie o rząd wielkości. Obserwowano wówczas liczebność bakterii w zakresie $1 \cdot 10^6 \pm 1 \cdot 10^9$ komórek na gram suchej masy węgla. Podobny rząd wielkości liczby bakterii na złożach węglowych, stosując tę samą metodę oddzielania mikroflory bakteryjnej i rodzaj roztworu ekstrakcyjnego oraz pobranych z tej samej wysokości złoża, stwierdzono również w pracy [59] (ok. 10^7 kom./g), natomiast w pracy [60] podano liczebność bakterii zasiedlających węgiel aktywny w zakresie $10^5 \pm 10^9$ kom./g.



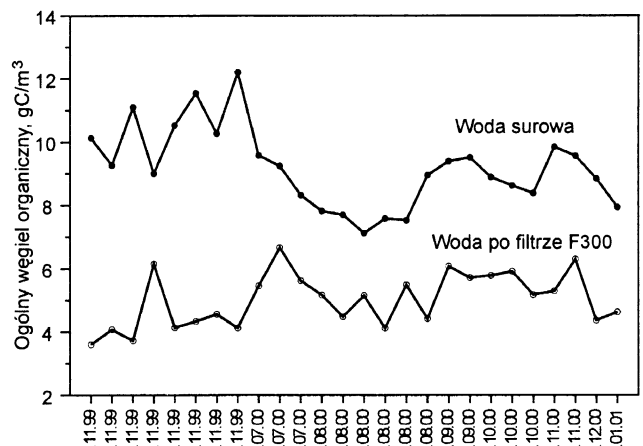
Rys. 7. Liczebność bakterii zasiedlających węgiel aktywny F300 w czterech okresach badawczych

Największą intensywność tworzenia się flory bakteryjnej na złożu węglowym F300 stwierdzono w pierwszym etapie badań. Większa liczba bakterii w początkowym okresie eksploatacji filtrów sorpcyjnych wynikała prawdopodobnie z zasiedlania węgla i wytwarzania błony biologicznej. W późniejszym czasie mniejsza liczebność bakterii związana była już tylko z odnawianiem tej błony. Łatwiej było odzyskać mikroflorę bakteryjną z węgla świeżo zasiedlonego niż z już wytworzoną błoną. W trzecim okresie badań, tj. od 4 do 30 października 2000 r., wyraźnie dał się zauważyć wpływ temperatury na liczebność mikroorganizmów, zwłaszcza w ostatnim tygodniu badań [28]. Zanotowano wówczas spadek temperatury do 276 K w ciągu czterech dob, podczas gdy liczebność zmalała 2+4-krotnie. Rodzaj uzdatnianej wody nie wpłynął zasadniczo na liczebność bakterii na poszczególnych węglach. Mimo większego ładunku związków organicznych w wodzie rzecznej niż w wodzie zmieszanej, liczba bakterii

w czwartym okresie badawczym była mniejsza niż w pierwszym okresie i podobna lub nieznacznie większa niż w drugim i trzecim cyklu, gdy uzdatniano wodę zmieszaną [28].

Zawartość węgla organicznego

Złoże węgla aktywnego F300 przez pierwsze trzy miesiące pracy usuwało substancje organiczne z wysoką efektywnością (rys. 8). Zarejestrowana wówczas zawartość OWO w filtracie wynosiła średnio $4,3 \text{ gC/m}^3$, przy czym w późniejszym okresie pracy filtru sorpcyjnego skuteczność usuwania związków organicznych zmalała. Przez pierwsze 60 dob stopień usuwania OWO wynosił 58%, natomiast po około 270 dobach – 38%. Taki stan usuwania związków organicznych utrzymał się do końca okresu badawczego, czyli do 365 doby pracy filtru, kiedy to zawartość OWO w filtracie wynosiła średnio $5,3 \text{ gC/m}^3$.



Rys. 8. Zawartość OWO w wodzie surowej oraz po filtrze węglowym

Wnioski

♦ Badania porowatości adsorbentów węglowych wykorzystywanych do oczyszczania wody pozwoliły na określenie zmian zdolności sorpcyjnych węgla aktywnego związanych z ich eksploatacją.

♦ Analizując wyniki pomiarów niskotemperaturowych izoterm adsorpcji azotu stwierdzono, że węgiel F300 (surowy i wpracowany) był mikroporowatym adsorbentem o małej zawartości mezoporów. Największe zmiany porowatości węgla aktywnego zaobserwowano w początkowym okresie pracy złożeń (pierwsze dwa miesiące), po czym pojemność sorpcyjna w dalszych miesiącach nie uległa istotnym zmianom.

♦ Wyniki uzyskane z niskotemperaturowych pomiarów adsorpcji azotu oraz badań densymetrycznych i porozymetrycznych wykazały, że procesowi wpracowania złożeń nie towarzyszyły wyraźne zmiany struktury mikro-, mezo- i makroporów. Z jednej strony zmniejszała się pojemność sorpcyjna, z drugiej zaś średnie szerokości mikroporów (decydujących o zdolności sorpcyjnej adsorbentu) były zbliżone, bez względu na czas pracy złoża sorpcyjnego. Uzyskane wyniki sugerują, iż pomimo zmniejszania się objętości najwęższych porów ich średni rozmiar nie uległ zmianie. Musiała zatem zmniejszyć się liczba niezapełnionych i niezablokowanych mikroporów. Na podstawie mechanizmu opisującego adsorpcję na złożu węglowym [7] oraz mechanizmu usuwania zaadsorbowanych związków organicznych przez mikroorganizmy [21], a także badań autorskich [28], zaproponowano następujący mechanizm opisujący zjawiska zachodzące na węglach aktywnych:

– na początku proces adsorpcji przebiegał przede wszystkim w mikroporach, gdzie na adsorbowane cząsteczki działały największe siły; część mikroporów była zapełniana bądź blokowana przez małe cząsteczki; dominowała adsorpcja fizyczna; rozwijała się stopniowo flora bakteryjna (pomimo niskiej temperatury – okres zimowy), która powoli zaczynała uczestniczyć w procesie usuwania związków organicznych,

– w trakcie eksploatacji złoża sorpcyjnego zdolność sorpcyjna węgla aktywnego spadała; złożo było płukane, w wyniku czego część substancji organicznych była desorbowana z przestrzeni adsorpcyjnej (przede wszystkim z mezoporów); niektóre mikropory zostały odblokowane i po wypłukaniu złoża ponownie zapełniane w procesie adsorpcji; po pewnym czasie dochodziło do powtórnego blokowania największych porów; pojemność sorpcyjna silnie malała,

– w dalszych miesiącach (pora letnia) liczba dostępnych mikroporów nieznacznie malała, bądź nie ulegała zmianie (w części wąskich mezoporów proces adsorpcji prowadził do ich zwięzania, w wyniku czego powstały mikropory, proces ten jednak nie w pełni kompensował ubytek największych porów); niebiodegradowalne i/lub biodegradowalne substancje organiczne (nie dostępne dla enzymów z przyczyn sferycznych i objętościowych), wypełniające mikropory i mezopory, były w minimalnym stopniu usuwane w procesie desorpcji lub rozkładu przez mikroorganizmy; dominowały procesy biologiczne; w trakcie procesów płukania usuwane były związki organiczne słabo związane z adsorbentem oraz obumarłe mikroorganizmy.

♦ Wyniki analizy elementarnej wykazały, że oczyszczanie wody na filtrach węglowych prowadziło do wyraźnego zwiększenia zawartości substancji nieorganicznych oznaczonych w postaci popiołu.

♦ Badania chemicznej natury powierzchni (C, H, S) wykazały, że wpracowaniu złoża węgla aktywnego towarzyszył wyraźny wzrost zawartości tlenu, związany z adsorpcją związków organicznych.

Autorzy składają serdeczne podziękowania Kierownictwu Wodociągów Toruńskich oraz Pani Zofii Stojanowskiej, za udostępnienie próbek węgla F300 oraz umożliwienie wykonania badań na terenie Zakładu.

LITERATURA

1. J. Q. ADAMS, R. M. CLARK: Controlling organics with GAC: A cost performance analysis. *Journal AWWA*, 1989, Vol. 81, p. 35.
2. J. GANCARZ, K. WILMAŃSKI: Skuteczność oczyszczania wody na węglach aktywnych z ZPW „Dzieńkowice” przed i po regeneracji. *Mat. konf. „Węgiel aktywny w ochronie środowiska”*, Częstochowa 1998, s. 114.
3. K. WOJCIECHOWSKA: Nowoczesne układy technologiczne do produkcji wysokojakościowej wody pitnej. *Mat. konf. „Uzdatnianie, odnowa i ochrona wód”*, Częstochowa 2000, s. 84.
4. R. A. HUTCHINS: Activated carbon – economic factors in granular carbon thermal regeneration. *Chem. Eng. Prog.*, 1973, Vol. 69, p. 48.
5. T. E. T. GILLOGLY, V. L. SNOEYINK, J. C. VOGEL, C. M. WILSON, E. P. ROYAL: Determining GAC bed life. *Journal AWWA*, 1999, Vol. 91, p. 98.
6. R. R. TRUSSELL, M. M. CHANG, J. S. LANG, W. E. HODGES: Estimating the porosity of a full-scale anthracite filter bed. *Journal AWWA*, 1999, Vol. 91, p. 54.
7. B. C. MOORE, F. S. CANNON, J. A. WESTRICK, D. H. METZ, C. A. SHRIVE, J. DeMARCO, D. J. HARTMAN: Changes in GAC pore structure during full-scale water treatment at Cincinnati: a comparison between virgin and thermally reactivated GAC. *Carbon*, 2001, Vol. 39, p. 789.
8. J. NAWROCKI, S. BIŁOZOR: Uzdatnianie wody. *Procesy chemiczne i biologiczne*. PWN, Warszawa–Poznań 2000.
9. G. NEWCOMBE, M. DRIKAS, R. HAYES: Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect of pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol. *Wat. Res.*, 1997, Vol. 31, p. 1065.
10. G. NEWCOMBE, C. DONATI, M. DRIKAS, R. HAYES: Adsorption onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic interactions. *Wat. Sup.*, 1996, Vol. 14, p. 129.
11. N. E. KRUPA, F. S. CANNON: GAC: pore structure versus dye adsorption. *Journal AWWA*, 1996, Vol. 88, p. 65.
12. K. EBIE, F. LI, T. HAGISHITA: Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds. *Wat. Sup.*, 1995, Vol. 13, p. 65.
13. E. UTRERA-HIDALGO, C. MOERENO-CASTILLA, J. RIVERA-UTRILLA, M. A. FERRO-GARCIA, F. CORRASCO-MARTIN: Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: effect of the presence of different electrolytes. *Carbon*, 1992, Vol. 30, p. 107.
14. R. WASIAK, W. WĘGRZYN, W. STANIASZEK: Wyniki badań pilotowych procesu PICABIOL® w stacji uzdatniania wody w Płocku. *Ochrona Środowiska*, 1993, nr 3, ss. 49–56.
15. C. PELEKANI, V. L. SNOEYINK: Competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size. *Wat. Res.*, 1999, Vol. 33, p. 1209.
16. T. KAMEYA, T. HADA, K. URANO: Changes of adsorption capacity and pore volume distribution of biological activated carbon on advanced water treatment. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, Vol. 35, p. 155.
17. A. SAKODA, K. KAWZOE, M. SUZUKI: Adsorption of tri- and tetrachloroethylene from aqueous solutions on activated carbon fibers. *Wat. Res.*, 1987, Vol. 21, p. 717.
18. K. OGINO, Y. KANEKO, T. MINOURA, W. AGUI, M. ABE: Removal of humic substance dissolved in water. *J. Coll. Interface. Sci.*, 1988, Vol. 121, p. 161.
19. S. G. J. HEIJMAN, R. HOPMAN: Activated carbon filtration in drinking water production: model prediction and new concepts. *Coll. Surf.*, 1999, Vol. 151, p. 303.
20. M. C. CARTER, W. J. WEBER, K. P. OLMSTEAD: Effects of background dissolved organic matter on TCE adsorption by GAC. *Journal AWWA*, 1992, Vol. 14, p. 81.
21. Z. XIAOJIAN, W. ZHANGSHENG, G. XIANGSHENG: Simple combination of biodegradation and carbon adsorption – the mechanism of the biological activated carbon process. *Wat. Res.*, 1991, Vol. 25, p. 165.
22. M. SUZUKI: Role of adsorption in water environment processes. *Wat. Sci. Technol.*, 1997, Vol. 35, p. 1.
23. C. DONATI, M. DRIKAS, R. HAYES, G. NEWCOMBE: Microcystin – LR adsorption by powdered activated carbon. *Wat. Res.*, 1994, Vol. 28, p. 1735.
24. P. A. WEBB, C. ORR: Analytical methods in fine particle technology. *Micrometrics Instrument Corp., Nocrass, New York* 1997.

25. B. W. DUSSERT, W. G. TRAMPOSCH: Impact of support media on the biological treatment of ozonated drinking water. *Ozone Sci. Eng.*, 1997, Vol. 19, p. 97.
26. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: *Oczyszczanie wody*. PWN, Warszawa-Wrocław 1998.
27. E. SZMECHTIG-GAUDEN, R. BUCZKOWSKI, B. DEJEWSKA: Effect of water disinfection by means of chlorine dioxide on healthy properties of water. *Pol. J. Appl. Chem.* 2000, Vol. 1–2, p. 41.
28. E. SZMECHTIG-GAUDEN: Badania nad poprawą właściwości organoleptycznych i zdrowotnych wody pitnej dla regionu toruńskiego. Rozprawa doktorska, UMK, Toruń 2002 (praca nie publikowana).
29. B. BOBRAŃSKI: *Analiza ilościowa związków organicznych*. PWN, Warszawa 1979.
30. J. K. GARBACZ, G. RYCHLICKI: Wybrane zagadnienia teorii i metod pomiarowych adsorpcji gazów. Wyd. UMK, Toruń 1984.
31. G. RYCHLICKI: Rola chemizmu powierzchni węgla w procesach adsorpcji i katalizy. Rozprawa habilitacyjna, UMK, Toruń 1985.
32. A. LATOSZEK, A. BENEDEK: Some aspects of the microbiology of activated carbon columns treating domestic wastewater. *Environ. Sci. Tech.*, 1979, Vol. 13, p. 1285.
33. B. MODRZEJEWSKI: *Pomiary pH*. WNT, Warszawa 1971.
34. P. A. GAUDEN, A. P. TERZYK: Zarys teorii adsorpcji par gazów w mikroporach materiałów węglowych. WChIR, Warszawa 2002.
35. J. ROUEQUEROL, D. AVNIR, C. W. FAIRBRIDGE, D. H. EVERETT, J. H. HAYNES, N. PERNICONE, J. D. F. RAMSAY, K. S. SING, K. K. UNGER: Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure Appl. Chem.*, 1994, Vol. 66, p. 1739.
36. I. MARTIN-GULLON, R. FONT: Dynamic pesticide removal with activated carbon fibers. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, p. 516.
37. G. SAN MIGUEL, S. D. LAMBERT, N. J. D. GRAHAM: The regeneration of field-spent granular-activated carbon. *Wat. Res.*, 2001, Vol. 35, p. 2740.
38. Y. CH. CHIANG, P. CH. CHIANG, E. E. CHANG: Comprehensive approach to determining the physical properties of granular activated carbons. *Chemosphere*, 1998, Vol. 37, p. 237.
39. G. RYCHLICKI, A. P. TERZYK, W. MAJCHRZYCKI: The effect of commercial carbon de-ashing on its thermal stability and porosity. *J. Chem. Tech. Biotech.*, 1999, Vol. 74, p. 329.
40. A. BRAUN, M. BRÖTSCH, B. SCHNYDER, R. KÖTZ, O. HASAS, G. H. HANDBOLD, G. GEORIK: X-ray scattering and adsorption studies of thermally oxidized glassy carbon. *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, Vol. 260, p. 1.
41. A. P. TERZYK, P. A. GAUDEN, J. ZAWADZKI, G. RYCHLICKI, M. WIŚNIEWSKI, P. KOWALCZYK: Towards the characterisation of microporosity of carbonaceous films, *J. Coll. Interf. Sci.*, 2001, Vol. 243, p. 183.
42. M. JARONIEC, R. MADEY: *Physical adsorption on heterogeneous solids*. Amsterdam, Elsevier 1988.
43. W. RUDZIŃSKI, D. H. EVERETT: *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces*. New York, Academic Press 1992.
44. S. BLACHER, B. SAHOULI, B. HEINRICH, P. LODEWYCKX, J. P. PIRARD: Micropore size distributions of activated carbons. *Langmuir*, 2000, Vol. 16, p. 6754.
45. D. L. VALLADARES, F. RODRIGUEZ-REINOSO, G. ZGRABLICH: Characterization of active carbons: The influence of the method in the determination of the pore size distribution. *Carbon*, 1998, Vol. 36, p. 1491.
46. P. KOWALCZYK, A. P. TERZYK, P. A. GAUDEN, R. LEBODA, E. SZMECHTIG-GAUDEN, G. RYCHLICKI, Z. RYU, H. RONG: Estimation of the pore size distribution function from nitrogen adsorption isotherm. The comparison of density functional theory (DFT) and the method of Do and co-workers. *Carbon*, 2003, Vol. 41, p. 1113..
47. P. A. GAUDEN: Teoretyczny opis heterogeniczności strukturalnej i energetycznej materiałów węglowych. Rozprawa doktorska, UMK, Toruń 2001 (praca nie publikowana).
48. S. J. GREGG, K. S. W. SING: *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press, London 1982.
49. K. KANEKO: Determination of pore size and pore size distribution 1. Adsorbents and catalysts. *J. Membr. Sci.*, 1994, Vol. 96, p. 59.
50. K. S. SING, D. H. EVERETT, R. A. W. HAUL, L. MOSCOU, R. A. PIEROTTI, J. ROUQUEROL, T. SIEMIENIEWSKA: Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, 1985, Vol. 57, p. 603.
51. Z. RYU, J. ZHENG, M. WANG, B. ZHANG: Characterization of pore size distribution on carbonaceous adsorbents by DFT. *Carbon*, 1999, Vol. 37, p. 1257.
52. H. JANKOWSKA, A. ŚWIĄTKOWSKI, L. ROSTIN, M. ŁAWRIENKO, J. OMIECYNKA: Adsorpcja jonów na węglu aktywnym. PWN, Warszawa 1991.
53. M. JARONIEC, R. K. GILPIN, J. RAMLER, J. CHOMA: Characterization of microporous carbons by using TGA curves measured under controlled conditions. *Thermoch. Acta*, 1996, Vol. 272, p. 65.
54. D. PAN, M. JARONIEC, J. KLINIK: Thermogravimetric evaluation of the specific area and total porosity of microporous carbons. *Carbon*, 1996, Vol. 34, p. 1109.
55. Z. LI, M. JARONIEC, J. CHOMA: Thermogravimetric and adsorption studies of oxidized active carbons by using different probe molecules. *Thermoch. Acta*, 2000, Vol. 435, p. 165.
56. A. P. TERZYK: Influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro, Part II. TG, FTIR and XPS analysis of carbon and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH. *Coll. Surf.*, 2001, Vol. 177, p. 23.
57. J. SIEDLEWSKI, W. ŚMIGIEL: Charakterystyka i metody oznaczeń grup funkcyjnych występujących na powierzchni węgla aktywnych. *Wiad. Chem.*, 1975, Vol. 29, s. 241.
58. J. CHOMA, M. JARONIEC, W. BURAKIEWICZ-MORTKA: Badania spektroskopowe (IR) i termogravimetryczne utlenionych adsorbentów węglowych. *Ochrona Środowiska*, 2000, nr 1, ss. 3–6.
59. M. ŁEBKOWSKA, J. WĄSOWSKI, U. WOJSA-ŁUGOWSKA: Zastosowanie analizy mikrobiologicznej do oceny biologicznej aktywności węgla aktywnych. *Ochrona Środowiska*, 1997, nr 3, ss. 43–46.
60. A. BENEDEK: Simultaneous biodegradation and activated carbon adsorption – a mechanic look. In: *Activated carbon adsorption of organics from the aqueous phase* (M.J. MC GUIRE [Ed.]). Vol. 2, Ann Arbor Science, New York 1983.

Szmechtig-Gauden, E., Buczowski, R., Terzyk, A. P., Gauden, P. A. Influence of the Adsorption Process on the Porous Structure of Activated Carbon. *Ochrona Środowiska* 2003, Vol. 25, No. 2, pp. 9–20.

Abstract: The object under study was the Water Treatment Plant of Lubicz (in the locality of Toruń), receiving riverine water from the Drwęca and infiltration water from the Jedwabno intake. The investigations (carried out on a pilot scale) covered the time span of 15 October 1999 to 30 October 2000 and involved the following treatment train: preozonation, coagulation, rapid filtration (anthracite-sand bed), ozonation, and sorption on an activated carbon bed (Carbon F300 made by Chemviron). Low-temperature nitrogen adsorption,

thermogravimetry in helium, apparent and true density measurements, and mercury porosimetry were carried out with virgin and matured activated carbon samples. The activated carbon was also investigated for the variations in some physicochemical parameters (pore size distribution, sorption capacity), as well as for the efficiency of removing TOC and bacterial counts. The most noticeable changes in the porosity of the carbon were observed at the initial stage of bed operation. On the basis of experimental data, the mechanism governing the adsorption of dissolved organic matter was proposed.

Keywords: Adsorption, natural organic matter, activated carbon, porous structure.