

Marek M. Sozański, Zofia Sozańska, Tadeusz Sobczyński

## Usuwanie mikrozanieczyszczeń w biologicznie aktywnych filtrach węglowych w warunkach podwyższonego zasolenia wody

Usuwanie mikrozanieczyszczeń organicznych z wody wymaga stosowania intensywnych metod uzdatniania, do których zalicza się m.in. procesy sorpcyjne oraz biologiczne, zachodzące w biologicznie aktywnych filtrach węglowych (BAFw), w których jednocześnie następuje adsorpcja masy organicznej i jej biodegradacja, jako skutek działalności rozwijających się drobnoustrojów w złożu filtracyjnym. Prowadzi to do zwielokrotnienia czasu pracy filtrów węglowych oraz do zwiększenia efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń.

Moment osiągnięcia dominacji procesów biodegradacji w złożach węglowych, tzw. wpracowanie, następuje po upływie określonego czasu eksploatacji filtrów. Czas ten, a także efektywność działania BAFw, uzależniony jest głównie od temperatury wody, rodzaju i stężenia substratów organicznych obecnych w wodzie, od ilości tlenu oraz rodzaju i granulacji materiału filtracyjnego. Mało rozpoznany jest wpływ zwiększonego zasolenia wody na wpracowywanie filtrów węglowych i ich efektywność działania, jak i na reagowanie biologicznego złoża na nagłą zmianę stężeń zanieczyszczeń w wodzie. Poznanie tych zagadnień umożliwiłoby opracowanie zasad projektowania BAFw w warunkach ujmowania wody o podwyższonym zasoleniu i nagłych wzrostowych zmian stężeń zanieczyszczeń organicznych w wodzie. Wyniki wykonanej pracy badawczej wnoszą pewne informacje w tym zakresie.

### Zakres i cel badań

Badania realizowano przez około 1,5 roku na stacji modelowej zasilanej wodą z Warty, uprzednio uzdatnioną w procesie infiltracji, napowietrzania, filtracji pospiesznej i dezynfekcji chlorem. Celem badań było:

- uzyskanie biologicznej aktywności złożów węglowych w przypadku wody o naturalnym i podwyższonym stężeniu jonów chlorowych,
- określenie efektywności usuwania organicznych mikrozanieczyszczeń z wody w warunkach niskiego i podwyższonego zasolenia,
- ocena reakcji BAFw na impulsowe zmiany stężeń mikrozanieczyszczeń w ujmowanej wodzie.

Instalacja badawcza składała się z czterech modeli filtrów pracujących w układzie równoległym, skonstruowanych z rur wini-

durowych o średnicy 0,15 m. Filtry zaopatrzone były w króćce do poboru próbek wody na czterech wysokościach, co umożliwiało prowadzenie obserwacji w funkcji czasu kontaktu od 6 do 24 min. Prędkości filtracji utrzymywano w zakresie 5+10 m/h. Materiał filtracyjny stanowiło złożo węglowe o symbolu AG-2u (h=3,0 m) produkcji Hajnowskiego Przedsiębiorstwa Suche Destylacji Drewna. Jest to węgiel aktywny formowany, produkowany na bazie węgla kamiennego, o średnicy ziaren w zakresie 1,0+1,2 mm. Jego podstawowe właściwości przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Podstawowe właściwości węgla AG-2u

| Parametr                                       | Wartość                |
|--|------------------------|
| Masa nasypowa                                  | 495 g/dm <sup>3</sup>  |
| Zawartość popiołu                              | ≤ 5 %                  |
| Wytrzymałość mechaniczna                       | 95 %                   |
| Nasiąkliwość wodna                             | 0,9 cm <sup>3</sup> /g |
| Aktywność dynamiczna w stosunku do benzenu     | ≥ 45                   |
| Zdolność do pochłaniania fenolu (wg normy DIN) | 2,2 % wag.             |
| Zdolność do dechloracji (wg normy DIN)         | 2,8 cm                 |

Badania prowadzono w dwóch równoległych układach. W jednym z nich dawkowano do wody sól kuchenną, podwyższając zasolenie do wartości w zakresie 800+1.000 gCl<sup>-</sup>/m<sup>3</sup>. W obydwu układach wprowadzano do wody mikrozanieczyszczenia organiczne, stanowiące często zagrożenie jakości wód ujmowanych do celów wodociągowych. Do badań zakwalifikowano: fenol w zakresie stężeń 0,05±0,02 g/m<sup>3</sup> (umiarkowanie podatny na adsorpcję i biodegradację) oraz substancje powierzchniowo czynne (SPC) – preparat o nazwie deterlon (alkilobenzenosulfonian sodowy – LAS), w zakresie stężeń 1,0±0,3 g/m<sup>3</sup> (dobrze podatny na adsorpcję i biodegradację [1]). Okresowo skokowo zwiększano stężenia fenolu (do 0,25 g/m<sup>3</sup>) i detergentu (5,0 g/m<sup>3</sup>) w wodzie wprowadzanej na filtry.

Podczas badań prowadzono stałą kontrolę analityczną dostarczającą informacji o zachodzących procesach w złożach węglowych i o efektywności usuwania mikrozanieczyszczeń z wody. Wykonywano następujące oznaczenia: absorbanca w zakresie UV, ChZT, utlenialność, OWO, węgiel nieorganiczny, tlen rozpuszczony, wszystkie formy azotu nieorganicznego (na wypadek występowania w wodzie azotu amonowego), substancje powierzchniowo czynne, fenol. Parametry wody doprowadzonej na filtry zebrano w tabeli 2.

Rozwój aktywności biologicznej w złożach węglowych, a także obserwacje dotyczące wzajemnych relacji pomiędzy procesami sorpcji i biodegradacji, oceniano w oparciu o ubytek tlenu rozpuszczonego w wodzie i wzrost stężenia wolnego dwutlenku węgla podczas filtracji wody oraz na podstawie testu Eberhardta,

Tabela 2. Parametry oczyszczanej wody

| Parametr          | Jednostka                       | Wartość     |
|-------------------|---------------------------------|-------------|
| Temperatura       | °C                              | 7,5 + 13,0  |
| Tlen rozpuszczony | gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 7,0 + 10,0  |
| pH                | –                               | 7,1 + 7,4   |
| Utlonialność      | gO <sub>2</sub> /m <sup>3</sup> | 3,8 + 7,1   |
| Absorbancja w UV  | –                               | 0,36 + 0,72 |
| OWO               | gC/m <sup>3</sup>               | 3,8 + 10,7  |
| Fenol             | g/m <sup>3</sup>                | 0,03 + 0,07 |
| SPC               | g/m <sup>3</sup>                | 0,7 + 1,3   |

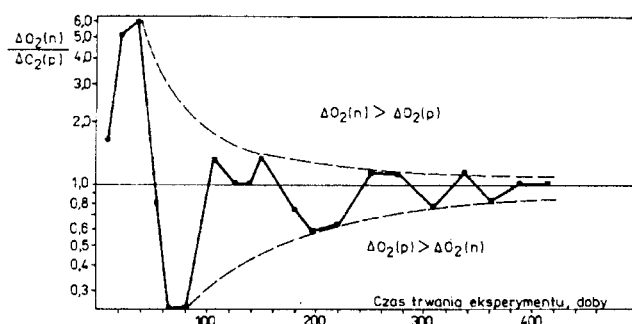
Madsena, Sontheimera (E. M. S.) [2]. Test E. M. S. opiera się na wartości wskaźnika określonego stosunkiem spadku ChZT do ubytku tlenu rozpuszczonego, zachodzącego podczas filtracji wody.

## Interpretacja wyników badań

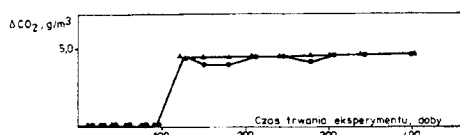
### Wpracowywanie złóż węglowych

Ocenę przebiegu sorpcji i biodegradacji prowadzono w układach filtrów zasilanych wodą o naturalnym stężeniu chlorków oraz filtrów zasilanych wodą o podwyższonym zasoleniu.

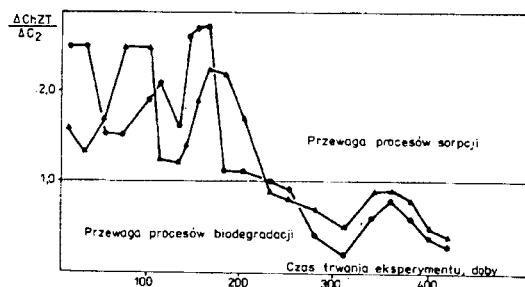
Informację świadczącą o rozwoju mikroorganizmów stanowi ubytek tlenu w wodzie i towarzyszący mu wzrost dwutlenku węgla. Przebieg tych procesów przedstawiono na rysunkach 1 i 2. Ubytek tlenu podczas filtracji ilustruje krzywa powstała z ilorazu ubytku tlenu w obu układach (rys. 1). Na początku badań ubytek tlenu podczas filtracji wody o niskim stężeniu chlorków był wyraźnie wyższy niż w filtrach zasilanych wodą zasoloną. W pierwszych 40 dobach ubytek tlenu wynosił 1,6+2,4 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> dla wody o naturalnym stężeniu chlorków oraz 0,4+1,0 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> dla wody o podwyższonej zawartości chlorków. Po tym czasie nastąpiło odwrócenie sytuacji. W wodzie o naturalnym stężeniu chlorków ubytek tlenu zmalał do wartości 0,4+1,0 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a w układzie o podwyższonym stężeniu chlorków nastąpił większy ubytek tlenu do 1,2+1,6 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Po upływie 100 dob trwania



Rys. 1. Względny ubytek tlenu w filtrach węglowych zasilanych wodą o różnej zawartości chlorków (n – naturalne stężenie Cl<sup>-</sup>, p – podwyższone stężenie Cl<sup>-</sup>)



Rys. 2. Przyrost stężenia dwutlenku węgla w filtrach węglowych (♦ – naturalne stężenie Cl<sup>-</sup>, • – podwyższone stężenie Cl<sup>-</sup>)



Rys. 3. Przebieg procesów sorpcji i biodegradacji w filtrach węglowych wg testu E. M. S. (♦ – naturalne stężenie Cl<sup>-</sup>, • – podwyższone stężenie Cl<sup>-</sup>)

eksperymentu nastąpiło wyrównanie różnic, a z kształtu krzywej na rysunku 2 można wnioskować o podobnym przebiegu procesów w obu układach do końca trwania eksperymentu. W tym okresie ubytek tlenu mieścił się w przedziale 0,5+2,2 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, a jego stężenie w filtracji utrzymywało się w zakresie 5,8+8,6 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

O przebiegu czynności życiowych mikroorganizmów rozwijających się w złożu świadczy wzrost stężenia dwutlenku węgla w filtracji. Przebieg ten ilustruje rysunek 2. Z różnicy dwutlenku węgla w funkcji czasu pracy filtrów wynika, że po upływie 100 dob trwania eksperymentu nastąpił znaczący wzrost stężenia dwutlenku węgla w wodzie o 4,0+4,5 gO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Dotyczy to zarówno filtrów zasilanych wodą o niskim jak i podwyższonym stężeniu chlorków. Wzrost ten miał charakter ustabilizowany do końca trwania eksperymentu. Z obserwacji ubytku tlenu w wodzie i wzrostu stężenia dwutlenku węgla wynika, że w warunkach prowadzonego eksperymentu podwyższone zasolenie wody nie wpływało na zmianę tempa rozwoju mikroorganizmów w złożu węglowym.

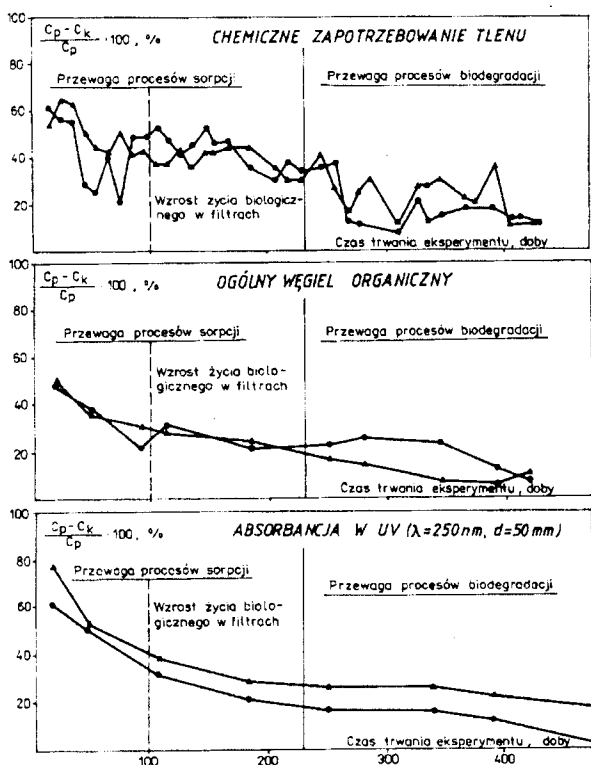
Analiza przebiegu procesów sorpcji i biodegradacji w filtrach węglowych (rys. 3), prowadzona na podstawie testu E.M.S., wskazuje na jednoczesne biologiczne wpracowanie złóż po upływie około 230 dob. Po tym czasie w obu układach przeważały do końca procesy biodegradacji. Tak długi okres wpracowywania filtrów węglowych wynikał z niskiej zawartości substratów biodegradowalnych w wodzie kierowanej na stację modelową.

### Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń

Badaniami objęto usuwanie substancji organicznych, mierzonych wartościami ChZT, OWO, absorbancji w UV oraz usuwania fenolu i detergentu. Wyniki badań zamieszczono na rysunku 4.

Obniżanie ChZT przebiegało z malejącą efektywnością w czasie trwania filtracji. W początkowym okresie trwania eksperymentu, tj. w okresie przewagi procesów sorpcji w złożach węglowych, ChZT obniżane było o 65+30 % w wodzie o naturalnej zawartości chlorków oraz o 62+22 % w wodzie o podwyższonej ilości chlorków. W okresie wzrostu życia biologicznego w złożach, tj. po 100 dobach, efektywność w obu układach wyrównała się i wynosiła 55+30 %. Od momentu wystąpienia przewagi procesów biodegradacji (po 230 dobach) przebieg krzywych wskazuje na wyższą efektywność filtrów zasilanych wodą o niskim stężeniu chlorków, która wynosiła 42+15 % przy naturalnym stężeniu chlorków w wodzie i 38+8 % przy podwyższonym zasoleniu.

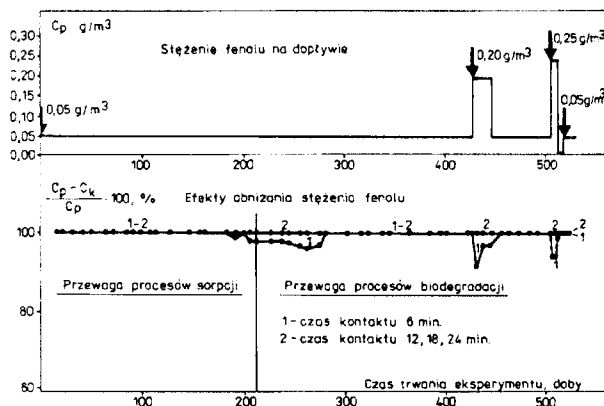
Przebieg usuwania substancji organicznych wyrażonych przez OWO również wskazuje na malejącą efektywność procesu w czasie prowadzonego eksperymentu. Na początku filtracji efektyw-



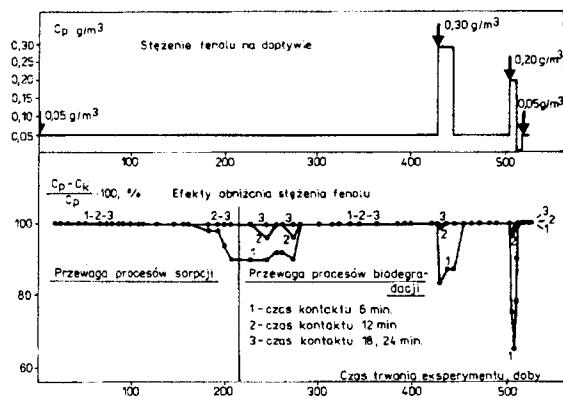
Rys. 4. Przebieg usuwania mikrozanieczyszczeń w filtrach węglowych (♦ – naturalne stężenie  $\text{Cl}^-$ , • – odwyższone stężenie  $\text{Cl}^-$ )

ność ta wynosiła 50 %, a pod koniec 5 %. W okresie przewagi procesów sorpcji w złożu efektywność malała z 50 do 23 %. W tym okresie nie zaznaczyły się istotne różnice dla obu ciągów technologicznych. Od momentu zaznaczającej się przewagi procesów biodegradacji efektywność usuwania OWO była wyższa w przypadku wody zasolonej i wynosiła od 32 % (na początku) do 10 %. W wodzie niezasolonej usuwanie OWO przebiegało w tym czasie z efektywnością od 15 % (na początku) do 8 %. Obniżenie absorpcji przebiegało również z wyraźną tendencją spadkową, przy czym z wyższą efektywnością pracowały filtry zasilane wodą niezasoloną. Efektywność ta wynosiła od 78 % (na początku) do 28 % w wodzie o niskim stężeniu chlorków i od 60 % (na początku) do 20 % w wodzie zasolonej.

Stwierdzona w okresie przewagi procesów biodegradacji w złożu niższa efektywność usuwania substancji organicznych, mierzonych wartościami ChZT, OWO i absorpcji, prowadzi do



Rys. 5. Przebieg usuwania fenolu w filtrach węglowych przy naturalnym stężeniu chlorków w wodzie

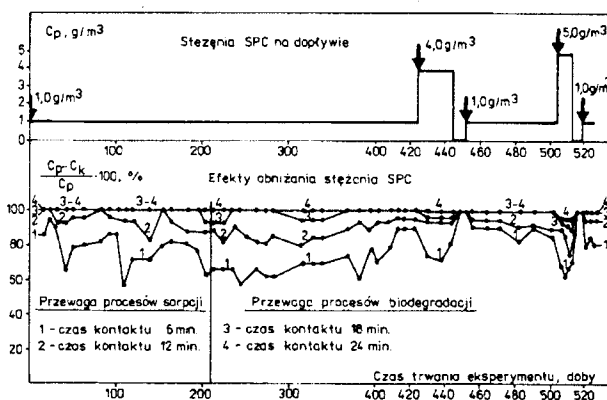


Rys. 6. Przebieg usuwania fenolu w filtrach węglowych przy podwyższonym stężeniu chlorków w wodzie

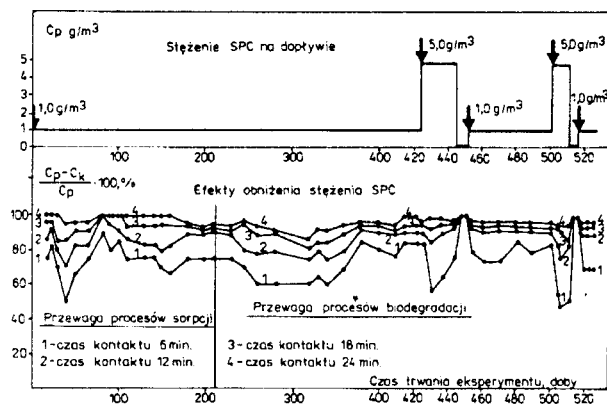
wniosku, że w wodzie wprowadzanej na filtry w większości obecne były substancje ulegające procesom sorpcji i w niewielkiej ilości substancje biodegradowalne. W momencie wpracowania złoża szybkość procesów biodegradacji w złożu nie była na tyle wydajna, by przywrócić sorpcyjną pojemność złoża. Niskie efekty usuwania substancji organicznych oznaczanych przez ChZT, OWO i absorpcję można tłumaczyć obecnością w wodzie wprowadzonej na filtry cząstek o wysokim ciężarze cząsteczkowym, w zakresie 5.000+10.000 daltonów. Tej wielkości cząstki są trudne do usuwania w procesie uzdatniania wody na węglu aktywnym, ponieważ wewnętrzna struktura węgla jest dla nich niedostępna. Ponadto tylko ich część jest podatna na biodegradację. Poprawę wyniku można by było uzyskać poprzez wprowadzenie ozonowania przed filtrami węglowymi, co zapewniłoby utworzenie cząstek podatnych na procesy sorpcji i biodegradacji [3].

Usuwanie fenolu przy jego stężeniu na dopływie około 0,05 g/m<sup>3</sup> przebiegało w 100 % już po 6 min czasie kontaktu. Dotyczyło to obydwu układów, tj. wody z naturalnym i podwyższonym stężeniem chlorków (rys. 5 i 6).

Podczas postępującej przewagi procesów biodegradacji w złożach występował okres adaptacyjny, trwający około 60 dob, zaznaczający się obniżoną efektywnością usuwania fenolu. W tym czasie w układzie zasilanym wodą z naturalną zawartością chlorków po 6 min kontaktu pojawiły się niewielkie stężenia fenolu w wodzie do 0,002 g/m<sup>3</sup>. Po 12 min kontaktu usuwanie fenolu było całkowite. W warunkach podwyższonych stężeń chlorków, w okresie adaptacyjnym, po 6 min kontaktu pojawił się w wodzie fenol w stężeniu 0,005 g/m<sup>3</sup>, a po 12 min wykrywano fenol w ilości do 0,001 g/m<sup>3</sup>. Całkowite usunięcie fenolu z wody w tym cza-



Rys. 7. Przebieg usuwania SPC w filtrach węglowych przy naturalnym stężeniu chlorków w wodzie



Rys.8. Przebieg usuwania SPC w filtrach węglowych przy podwyższonym stężeniu chlorków w wodzie

sie zapewniał czas kontaktu 18 min. Wyniki te świadczą o niewielkiej przewadze efektywności eliminacji fenolu w wodzie niezasolonej.

Przebieg usuwania SPC w warunkach naturalnych i podwyższonych stężeń chlorków w wodzie ilustrują rysunki 7 i 8. W procesie eliminacji SPC zaznaczał się niekorzystny wpływ stężenia soli w wodzie. Po 12 min kontaktu, przy naturalnym stężeniu chlorków, obniżenie stężenia SPC w wodzie wynosiło 100+80 % (tj. do 0,00+0,15 g/m<sup>3</sup>). Całkowite usunięcie SPC uzyskano po czasie kontaktu 24 min. Usuwanie SPC w warunkach podwyższonego zasolenia wody po 12 min kontaktu wynosiło 95+75 % (stężenie SPC w filtracie od 0,05 do 0,25 g/m<sup>3</sup>). Całkowitego usunięcia SPC z wody nie uzyskano w sposób ciągły nawet po 24 min. Obniżenie SPC do wartości dopuszczalnej dla wody do picia zapewniał 12 min kontakt w warunkach filtracji wody o naturalnym stężeniu chlorków w wodzie.

Skuteczność usuwania fenolu i SPC w warunkach około 5-krotnego wzrostu ich stężenia w wodzie wprowadzanej na BAFw oraz naturalnego i podwyższonego stężenia chlorków przedstawiono na rysunkach 5+8. Efektywność usuwania mikrozanieczyszczeń na BAFw w tych warunkach przedstawiała się następująco:

- w przypadku naturalnego stężenia soli w wodzie usuwanie fenolu wynosiło 99+91 % przy czasie kontaktu 6 min i 100 % po czasie kontaktu 12 min,
- przy podwyższonym stężeniu soli w wodzie efektywność usuwania fenolu po 6 min kontaktu wynosiła 90+ 65 %, a po czasie 12 min – 100+97 %; całkowite usunięcie fenolu zapewnił 18 min kontakt,
- usuwanie SPC z wody w warunkach naturalnego zasolenia wynosiło 100+ 63 %; po 24 min kontaktu stężenie SPC w filtracie utrzymywało się w zakresie 4,0+0,15 g/m<sup>3</sup>,

– efektywność usuwania SPC w warunkach podwyższonego zasolenia wynosiła 98+ 44 %. Po czasie 24 min obniżenie SPC wynosiło 98+92 %, tj. stężenie SPC w filtracie wahało się od 0,3 do 0,1 g/m<sup>3</sup>.

Uzyskane wyniki z zakresu skokowego wzrostu mikrozanieczyszczeń wprowadzanych na BAFw dowiodły, że biologiczne medium posiada duże właściwości adaptacyjne. W momencie napływu wysokich stężeń badanych mikrozanieczyszczeń biologiczne złoża reagowały natychmiastowo zwiększeniem wydajności procesu biodegradacji. Wprowadzane do układu wysokie stężenia fenolu były całkowicie usuwane z wody przy zachowaniu 12 min kontaktu wody ze złożem. W tych samych warunkach usuwanie wysokich stężeń SPC z wody przebiegało z tą samą intensywnością jak przy ich pięciokrotnie niższym stężeniu. Czas kontaktu zapewniający obniżenie SPC do wartości zalecanych wynosił 24 min. Usuwanie fenolu i SPC przy wysokim zasoleniu wody przebiegało z nieco mniejszą efektywnością.

## Podsumowanie

Analiza procesów zachodzących w złożach węglowych, oparta na obserwacjach rozwoju czynności życiowych mikroorganizmów jak i wynikach testu określającego wzajemne relacje pomiędzy procesami sorpcji i biodegradacji wykazała, że biologiczne wpracowywanie złóż węglowych w warunkach podwyższonego stężenia soli w wodzie przebiega bez zakłóceń w stosunku do wody o niskim zasoleniu.

Badania dotyczące pracy filtrów węglowych w warunkach impulsowego wzrostu stężenia mikrozanieczyszczeń dowiodły, że BAFw posiadają duże możliwości adaptacyjne, reagując na te zmiany zwiększeniem wydajności procesu biodegradacji. Zapewnia to uzyskanie filtratu o stabilnej i dobrej jakości.

*Praca została wykonana w ramach CPBR-13.1. "Poprawa funkcjonowania gospodarki miejskiej".*

## LITERATURA

1. G. RICE: Biological activated and its use in controlling organic contaminants in drinking water. Jacobs Engineering Group, Dallas, 1979.
2. M. EBERHARDT, S. MADSEN, H. S. ONTHEIMER: Untersuchungen zur Verwendung biologisch arbeitender Aktivkohlefilter bei der Trinkwasseraufbereitung. Engler Bunte Institut der Universität Karlsruhe, 1974.
3. R. A. SIERKA, G. L. AMY, J. RENNA: Molecular weight characterization of color constituents and subsequent removal by ozone and activated carbon adsorption. Proc. Ninth Ozone Word Congress, New York, 1989.

## REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS ON BIOLOGICALLY ACTIVE CARBON FILTER BEDS AT INCREASED WATER SALINITY LEVEL

Biologically active carbon beds were used for the removal of organic micropollutants (phenol and alkylbenzenesulfonate) from model aqueous solutions differing in salinity (concentration of chlorides). The experiments have led to the following findings: biological adaptation of the carbon bed runs without disturbances at increased salinity. This is not so

when the salinity level is low. Owing to their high adaptability, biologically active carbon beds have a desirable response to the variations of the salinity level in the feed; when the influent concentration of chlorides increases, so does the efficiency of the biodegradation process.