

Wojciech Adamski

Kinetyka procesu adsorpcja-biodegradacja na złożu węgla aktywnego

Wysoki stopień zanieczyszczenia wód ujmowanych na cele wodociągowe wymusza stosowanie rozbudowanych układów technologicznych ich oczyszczania, a integralnym elementem tych układów już teraz staje się proces adsorpcji na węglu aktywnym. Ponadto należy podkreślić, że w najbliższej przyszłości alternatywę lub uzupełnienie dla metod fizyczno-chemicznych mogą stanowić procesy biologiczne. Procesy te w uzdatnianiu wody wykorzystywane są już w znacznym stopniu w infiltracji, filtracji suchej, filtracji powolnej i właśnie w procesie adsorpcji na węglu aktywnym w układzie przepływowym. Prowadzone są również w pełnej skali technicznej badania nad biologiczną nityfikacją i denityfikacją na złożach piaskowych i węglowych.

Na uwagę zasługują prowadzone ostatnio liczne badania i analizy wielofunkcyjności kolumn węgla aktywnego. Obok podstawowego procesu, jakim jest adsorpcja, na złożu węglowym przebiegają równoległe procesy towarzyszące, takie jak reakcje węgla z utleniaczami, reakcje katalityczne na powierzchni węgla oraz procesy wynikające z samoistnie generowanej aktywności biologicznej [1-5]. Aktywność ta może być zjawiskiem ze wszech miar korzystnym. Jej efektem może być np. znaczne wydłużenie cyklu pracy kolumn sorpcyjnych, jak również zwiększenie efektywności procesu na skutek usuwania niesorbowlanych a biodegradowalnych zanieczyszczeń. Efektem niepożądanym może być natomiast przedostawanie się do odpywu bakterii oraz ich metabolitów. Dokładna znajomość elementarnych zjawisk zachodzących w biologicznie aktywnym złożu sorpcyjnym umożliwi prawidłowe projektowanie procesu, sterowanie jego przebiegiem, dobór optymalnej technologii oczyszczania wody przed dopływem do złoża węglowego oraz wyeliminowanie lub ograniczenie możliwości przedostawania się do odpywu bakterii i ich metabolitów.

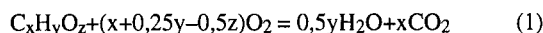
Sformułowanie problemu

Do momentu zainicjowania procesów biologicznych na złożu sorpcyjnym adsorpcja przebiega zgodnie z prawami dynamiki procesu, które rozpatrują czasowo-przestrzenny rozkład adsorbentu w złożu. Tak więc w pierwszej fazie cyklu usuwane są związki podatne na adsorpcję, zarówno biodegradowalne jak i niebiodegradowalne. W wyniku koncentracji substratu na powierzchni węgla rozwijają się drobnoustroje przystosowujące się do możliwości rozkładu zaadsorbowanych substancji. Jeżeli pełna aktywność biologiczna złoża sorpcyjnego osiągnięta zostanie po uzyskaniu w odpywie dopuszczalnego stężenia adsorbentu, to proces można opisać tylko równaniami dynamiki lub kinetyki adsorpcji. W wypadku przeciwnym w modelach aproksymujących przebieg procesu musi być uwzględniony efekt biochemicznego rozkładu adsorbentu. Przy peł-

nej biologicznej aktywności złoża rozpoczyna się druga faza cyklu, w której usuwane są zaadsorbowane biodegradowalne związki, jak również dodatkowo związki niesorbowlalne, ale podatne na biodegradację.

Optymalizacja procesu adsorpcja-biodegradacja polega na doborze takich warunków i parametrów technologicznych, aby zaistniał stan dynamicznej równowagi pomiędzy masą zaadsorbowaną i masą biodegradowaną. Stan ten osiągnięty zostanie wówczas, gdy szybkość dyfuzji adsorbentu do filmu granicznego i wewnętrznej struktury cząstek adsorbentu będzie równa szybkości biochemicznego rozkładu adsorbentu. Zatem bardzo istotnym parametrem procesu jest czas kontaktu roztworu ze złożem adsorpcyjnym. Wydłużenie czasu kontaktu przez zwiększenie wysokości warstwy złoża powoduje ponadto wyeliminowanie mikroorganizmów z odpywu. Efektu tego nie obserwuje się, gdy ten sam czas kontaktu osiągany jest przy mniejszej warstwie poprzez zmniejszenie liniowej prędkości przepływu [6]. Tak więc biologicznie aktywne kolumny sorpcyjne powinny mieć maksymalnie wysoką warstwę, uzasadnioną technicznymi i ekonomicznymi możliwościami jej stosowania, jak również gwarantującą utrzymanie w całej kolumnie warunków tlenowych. Ten ostatni warunek wynika bezpośrednio z przyjętej sekwencji procesów technologicznych przed adsorpcją.

Biologicznie aktywne kolumny sorpcyjne powinny pracować przy przepływie wody w kierunku z dołu ku górze w celu wyeliminowania możliwości przerwania strugi przepływu wygenerowanym dwutlenkiem węgla, który jest finalnym produktem biochemicznego rozkładu sorbatu w myśl reakcji:



Ponadto fakt ten wymusza korektę pH w odpywie z kolumny. Konieczne jest również przewidzenie możliwości dezynfekcji odpywu z układu w przypadku pojawienia się w nim bakterii.

Omówiona wcześniej zasadność rozpoznania elementarnych zjawisk zachodzących na złożu sorpcyjnym w układzie uzdatniania wody była inspiracją do opracowania matematycznego modelu symulacji efektów procesu w każdym stadium cyklu pracy kolumny, tj.:

- w pierwszym stadium od zainicjowania procesu do momentu wygenerowania pełnej biologicznej aktywności złoża,
- w cyklu bioregeneracji węgla, czyli usuwania z jego powierzchni podatnych na biochemiczny rozkład cząstek adsorbentu,
- równoległe przebiegającym wraz z bioregeneracją węgla procesem adsorpcji niebiodegradowalnych cząstek adsorbentu oraz biodegradacji związków niesorbowlanych w biofilmie,
- adsorpcji w nieaktywnej biologicznie części warstwy złoża.

Bezpośrednie zastosowanie modelu polega na symulacji i zopłany biologicznie aktywnej kolumny adsorpcyjnej. Przy formułowaniu

modelu, w oparciu o doniesienia literaturowe [4,6–8] i badania własne, przyjęto następujące dodatkowe założenia:

- w układzie istnieje odpowiednia proporcja pomiędzy stężeniem węgla, azotu i fosforu w wodzie,
- dopływająca do kolumny woda ma stałą temperaturę, większą od 12 °C,
- biocenoza generuje się samoistnie w części dopływowej złoża, przy wyczerpanej pojemności sorpcyjnej tej warstwy,
- bakterie heterotroficzne występują w filmie granicznym (biofilmie) oraz w makroporach węgla aktywnego o średnicy >300 nm,
- wytworzona biomasa nie blokuje dostępu cząstkom do adsorpcji, ani też nie ogranicza prędkości dyfuzji,
- przy pełnej biologicznej aktywności złoża najpierw biodegradowane są związki w strumieniu dyfundującym do powierzchni węgla, a następnie związki zaadsorbowane w wewnętrznej strukturze węgla,
- stopień biodegradacji węgla w fazie dochodzenia do pełnej biologicznej aktywności jest pomijalnie mały,
- podatność związków na adsorpcję i biodegradację jest niezmienna w cyklu,
- stężenie adsorbentu na dopływie kolumny jest stałe.

Model kinetyki zjawisk w biologicznie aktywnym złożu adsorpcyjnym

Zaproponowany model kinetyki zjawisk przebiegających w złożu o określonej geometrii warstwy oparty jest na równaniu pierwszego prawa Ficka – dyfuzji w stanie ustalonym [9–11], równaniu szybkości biochemicznego rozkładu adsorbentu Michaelisa-Menten [12], równaniu Monoda na szybkość wzrostu biomasy [13–15], jak również wykorzystane zostały równania bilansu masy adsorbentu w każdej z analizowanych faz cyklu pracy kolumny.

Odpowiednia adaptacja tych równań, przy uwzględnieniu doniesień literaturowych i w oparciu o własne obserwacje pozwoliła na sformułowanie modelu, który wydaje się być modelem najbardziej kompletnym, uwzględniającym wszystkie elementarne zjawiska przebiegające w złożu sorpcyjnym, przy spontanicznym wygenerowaniu jego biologicznej aktywności.

Opis procesu zachodzącego w kolumnie sorpcyjnej przed wygenerowaniem biologicznej aktywności warstwy adsorpcyjnej oparty został na równaniu Ficka, którego wyjściowa postać jest następująca:

$$\frac{dN}{dt} = -DF \frac{dc}{dr} \quad (2)$$

Kolumnę adsorpcyjną modeluje się szeregiem reaktorów porcji. Stopień wyeksploatowania pojemności sorpcyjnej węgla aktywnego (η_s) w reaktorze, w którym przy założonych warunkach hydrodynamicznych następuje obniżka stężenia adsorbentu z wartości c_0 do c_b po kontakcie w reaktorze, równym czasowi dyfuzji (t_D), wynosi dla układu opisanego wypukłą izotermą adsorpcji typu Langmuira:

$$\eta_s = \frac{\epsilon(c_0 - c_e)(1 + bc_e)}{(1 - \epsilon)\rho_w x_m bc_e} \quad (3)$$

a czas dyfuzji określa formuła, która wywodzi się z równania (2) [16]:

$$t_D = \frac{-\ln \frac{c_e}{c_0} [6(1 - \epsilon) + \epsilon] \epsilon d^2}{144D(1 - \epsilon)^2} \quad (4)$$

Zatem czas pracy reaktora do momentu wyczerpania pojemności sorpcyjnej znajdującego się w nim węgla określa zależność:

$$t_e = t_D \frac{(1 - \epsilon)\rho_w x_m bc_e}{\epsilon(c_0 - c_e)(1 + bc_e)} \quad (5)$$

Przy założonej wysokości kolumny (H) czas jej pracy do momentu uzyskania w odpływie dopuszczalnego stężenia (c_b) definiuje równanie:

$$t_p = t_e(H/h) \quad (6)$$

Ponieważ do obniżenia stężenia z wartości c_0 do c_b czas dyfuzji musi się równać czasowi kontaktu w reaktorze, zatem powyższe równanie można uprościć do postaci:

$$t_p = \frac{H}{V_p} \frac{(1 - \epsilon)\rho_w x_m bc_e}{\epsilon(c_0 - c_e)(1 + bc_e)} \quad (7)$$

Stężenie odpływu z kolumny na początku cyklu, minimalne możliwe do uzyskania przy założonej hydrodynamicznej procesy i geometrii złoża, wyznacza się z równania, które jest pochodną równania (4):

$$c_e^{\min} = \frac{c_0}{\exp \frac{144DH(1 - \epsilon)^2}{V_p(\epsilon d^2[6(1 - \epsilon) + \epsilon])}} \quad (8)$$

Parametry hydrodynamiczne procesu są na ogół tak dobrane, że przy występujących stężeniach adsorbentu w dopływie oraz zdolnościach adsorpcyjnych węgla aktywnych, biocenoza o pełnej aktywności generuje się w części dopływowej złoża, przy wyczerpanej pojemności sorpcyjnej węgla. Wyeksploatowaną wysokość kolumny (H_0) do momentu (t_g) wygenerowania biologicznej aktywności określić można z przekształconej formuły (7):

$$H_0 = \frac{t_g V_p \epsilon (c_0 - c_e)(1 + bc_e)}{(1 - \epsilon)\rho_w x_m bc_e} \quad (9)$$

Czas wygenerowania pełnej biologicznej aktywności (t_g) wyznaczono wychodząc z równania Monoda, które w swojej zasadniczej formie ma następującą postać:

$$\mu = \frac{\mu_{\max} K c_a}{K_m + K c_a} \quad (10)$$

oraz wykorzystując równanie szybkości wzrostu mikroorganizmów w fazie wzrostu logarytmicznego:

$$\frac{dx_b}{dt} = \mu x_b \quad (11)$$

Zatem:

$$\frac{dx_b}{dt} = x_b \frac{\mu_{\max} K c_a}{K_m + K c_a} \quad (12)$$

Rozdzielając zmienne i całkując w granicach od $t=0$ do $t=t_g$ oraz od $x_b=x_b^{t=0}$ do $x_b^{t_g}$ uzyskano wyrażenie, na podstawie którego można szacować czas generowania pełnej biologicznej aktywności złoża sorpcyjnego. Dolną granicę całkowania $x_b^{t=0}$ określono na podstawie średniostatystycznej wielkości suchej masy komórki bakteryjnej w populacji obecnej w wodzie, oszacowanej na poziomie $2 \cdot 10^{-12}$ g [7] oraz na podstawie szacowanej liczby komórek w wodzie po różnych procesach technologicznych (G).

Przykładowo, dla wody powierzchniowej po koagulacji i filtracji w stacji uzdatniania wody „Na Grobli” we Wrocławiu, wartość G wynosi około 10^8 org./m³ [17]. Zatem dolną granicę całkowania określa formuła:

$$x_b^{t=0} = 2 \cdot 10^{-12} G \epsilon \quad (13)$$

Wartość $x_b^{t_g}$ (stężenie biomasy w stanie pełnej biologicznej aktywności) przyjęto zgodnie z badaniami własnymi oraz doniesieniami literaturowymi [6,7], iż maksymalna ilość biomasy przypadająca na jeden gram zaadsorbowanego związku kształtuje się na

poziomie 0,01 gsmo/g. Zatem górna granica całkowania wynosi:

$$x_{H_0}^{lg} = 0,01 (1-\epsilon) \rho_w \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (14)$$

Ta formuła, określająca czas samoistnego wygenerowania biologicznej aktywności złoża adsorpcyjnego dla układu opisanego wypukłą izometrią typu Langmuira, przy obniżce stężenia adsorbentu z wartości c_0 do c_e oraz przy liczności komórek bakteryjnych w dopływie (G) przedstawia się następująco:

$$t_g = \frac{\ln \left(2 \cdot 10^{10} G^{-1} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_w \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e} \right) [K_m + \kappa(c_0 - c_e)]}{\mu_{\max} \kappa (c_0 - c_e)} \quad (15)$$

Tak więc wyeksploatowana wysokość kolumny (H_0) do momentu wygenerowania biologicznej aktywności (t_g) określona równaniem (9) opisana może być uogólnioną formułą:

$$H_0 = \frac{V_p \epsilon \ln \left(2 \cdot 10^{10} G^{-1} \frac{1-\epsilon}{\epsilon} \rho_w \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e} \right) [K_m + \kappa(c_0 - c_e)] (1 + b c_e)}{\mu_{\max} \kappa (1-\epsilon) \rho_w x_m b c_e} \quad (16)$$

Ilość związków zaadsorbowanych (x_{H_0}) w czasie t_g przez kolumnę o wysokości H_0 określa poniższa zależność:

$$x_{H_0} = H_0 F_R (1-\epsilon) \rho_w \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (17)$$

a stężenie w dopływie z kolumny adsorpcyjnej po czasie t_g jej pracy określa formuła:

$$c_{H_0}^{lg} = \frac{c_e}{\exp \frac{144 D (H - H_0) (1-\epsilon)^2}{V_p (\epsilon d^2 [6(1-\epsilon) + \epsilon])}} \quad (18)$$

Wygenerowana biomasa najpierw biodegraduje związki dyfundujące z przepływającego przez warstwę węgla strumienia do biofilmu. Preferencja ta wynika z łatwiejszej ich dostępności, w porównaniu ze związkami zaadsorbowanymi, które przytrzymywane są na powierzchni wewnętrznej węgla międzycząsteczkowymi siłami van der Waalsa, a zatem ich desorpcja jest utrudniona. Stężenie dopływających biodegradowalnych związków wynosi κc_0 . Zatem po czasie t_g pracy kolumny do partii złoża o wysokości $H - H_0$ dopływa woda o stężeniu $(1-\kappa)c_0$. Stopień bioregeneracji węgla aktywnego, czyli stopień biodegradacji zaadsorbowanych związków organicznych zależy od przyjętej prędkości przepływu (V_p).

Optymalizacja procesu adsorpcja-biodegradacja, przy spontanicznie wygenerowanej biologicznej aktywności złoża, polega zatem na doborze takich warunków hydrodynamicznych, aby czas dyfuzji dla uzyskania obniżki stężenia do wartości wymaganej (c_e) był równy czasowi kontaktu z warstwą o wysokości $H - H_0$, czyli $V_p = (H - H_0)/t_D$, oraz po uwzględnieniu definicji warstwy H_0 i czasu dyfuzji t_D :

$$V_p = \frac{144 D H (1-\epsilon)^2 \rho_w x_m b c_e}{\ln \frac{(1-\kappa) c_0}{c_e} d^2 [6(1-\epsilon) + \epsilon] \epsilon \rho_w x_m b c_e + 144 D \epsilon (1-\epsilon) (c_0 - c_e) (1 + b c_e) t_g} \quad (19)$$

Wyznaczona z powyższego równania liniowa prędkość przepływu determinuje czas biodegradacji związków (t_r) zaadsorbowanych w warstwie H_0 oraz w przepływającym strumieniu, a co z tym idzie – stopień bioregeneracji węgla (β). Oczywiście formuła na optymalną wartość liniowej prędkości przepływu (19) spełniona jest dla relacji $(1-\kappa)c_0 > c_e$. Czas biochemicznego rozkładu substancji zaadsorbowanych oraz dopływających do kolumny określono w opraciu o równanie Michaelisa-Menten, które w swojej podstawowej postaci przedstawia się następująco:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{V_{\max} c}{K_m + c} \quad (20)$$

Po rozdzieleniu zmiennych i scałkowaniu w granicach od $(1-\kappa)c_0$ do $\kappa(c_0 V_{mz} + \beta x_{H_0}) / (V_{mz} + V_a)$ otrzymano formułę określającą czas biochemicznego rozkładu:

$$t_r = \frac{K_m}{V_{\max}} \ln \frac{\kappa(c_0 V_{mz} + \beta x_{H_0})}{(V_{mz} + V_a)(1-\kappa)c_0} + \frac{\kappa(c_0 V_{mz} + \beta x_{H_0})}{V_{\max}(V_{mz} + V_a)} - \frac{(1-\kappa)c_0}{V_{\max}} \quad (21)$$

W powyższym równaniu V_{mz} jest objętością przestrzeni międzyziarnowej warstwy węgla o wysokości H_0 , a V_a jest objętością wewnętrznej struktury węgla w tej warstwie. Uwzględniając wcześniej omawianą relację, to jest równość czasów dyfuzji i biodegradacji $t_r = H_0/V_p$, metodą prób i błędów wyznaczyć można wartość stopnia bioregeneracji węgla (β) w cyklu równym czasowi kontaktu z warstwą H_0 . Wartość parametru zmienia się w zakresie $0 < \beta < 1$. Wartość $\beta = 0$ ma miejsce przy całkowitym braku biorege-

neracji węgla, natomiast $\beta = 1$ kiedy po czasie biodegradacji (t_r), równym czasowi kontaktu (H_0/V_p), następuje 100-procentowa bioregeneracja węgla. Z powyższych rozważań wynika możliwość odwrotnej analizy zagadnienia, to znaczy dla przyjętego stopnia bioregeneracji węgla można wyznaczyć parametry hydrodynamiczne pracy warstwy sorpcyjnej.

Analiza kolejnej fazy procesu adsorpcja-biodegradacja po czasie pracy kolumny t_g polega na obliczeniu zmian w biologicznie aktyw-

nej warstwie H_0 na skutek dopływu kolejnych porcji roztworu o czasie kontaktu H_0/V_p i w warstwie nieaktywnej biologicznie o czasie kontaktu z porcją roztworu $(H-H_0)/V_p$. Po czasie pracy złoża adsorpcyjnego t_g+H_0/V_p w warstwie H_0 zaadsorbowanych jest:

$$x_1 = (1-\kappa)x_{H_0} + (1-\beta)\kappa x_{H_0} + y_1 \quad (22)$$

gdzie y_1 jest ilością niebiodegradowalnych związków zaadsorbowanych w warstwie H_0 przy czasie ich dyfuzji równym H_0/V_p . Wartość stężenia adsorbatu (c_{b1}) odpływającego z warstwy H_0 po analizowanym czasie t_g+H_0/V_p wyznaczono z przekształconej formuły (4):

$$c_{b1} = \frac{(1-\kappa)c_0}{\exp \frac{144DH_0(1-\epsilon)^2}{V_p(\epsilon d^2 [6(1-\epsilon) - \epsilon])}} \quad (23)$$

Zatem wartość y_1 określa następująca zależność:

$$y_1 = [(1-\kappa)c_0 - c_{b1}]H_0FR\epsilon \quad (24)$$

Kiedy $y_1 = \beta\kappa x_{H_0}$, to następuje ponowne wyczerpanie pojemności sorpcyjnej warstwy. Fakt ten nie jest jednoznaczny z zakończeniem pracy tej warstwy, ponieważ cały czas zachodzi proces jej bioregeneracji. Natomiast stężenie odpływu z kolumny (c_{e1}) wynosi:

$$c_{e1} = \frac{c_{b1}}{\exp \frac{144D(H-H_0)(1-\epsilon)^2}{V_p(\epsilon d^2 [6(1-\epsilon) + \epsilon])}} \quad (25)$$

$$n = \frac{\kappa(1-\epsilon)\rho_w \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e}}{(1-\kappa)\epsilon \left(1 - \left[\exp \frac{144DH_0(1-\epsilon)^2}{V_p(\epsilon d^2 [6(1-\epsilon) + \epsilon])} \right]^{-1} \right) c_0} \quad (30)$$

Kolejna faza procesu, to przebiegająca równoległe z procesem adsorpcja-biodegradacja w warstwie H_0 , adsorpcja w warstwie $H-H_0$. Do momentu wygenerowania w warstwie H_0 pełnej biologicznej aktywności, w warstwie $H-H_0$ zaadsorbowana została masa adsorbatu opisana równaniem:

$$x_{H-H_0}^t = \left(\left[\exp \frac{144DH_0(1-\epsilon)^2}{V_p(\epsilon d^2 [6(1-\epsilon) + \epsilon])} \right]^{-1} - \left[\exp \frac{144DH(1-\epsilon)^2}{V_p(\epsilon d^2 [6(1-\epsilon) + \epsilon])} \right]^{-1} \right) t_g V_p FR \epsilon c_0 \quad (31)$$

natomiast maksymalna możliwa do zaadsorbowania w tej warstwie masa adsorbatu, do momentu uzyskania w odpływie wymaganego stężenia c_e , definiowana jest formułą:

$$x_{H-H_0}^{\max} = FR(H-H_0)(1-\epsilon)\rho_w \frac{x_m b c_e}{1 + b c_e} \quad (32)$$

czyli możliwa do wykorzystania pojemność sorpcyjna w warstwie $H-H_0$ wynosi:

$$x_w = x_{H-H_0}^{\max} - x_{H-H_0}^t \quad (33)$$

Masa adsorbatu usuwana w warstwie $H-H_0$, po czasie pracy kolumny wynoszącym t_g , w czasie kontaktu roztworu z warstwą wynoszącym $(H-H_0)/V_p$ określona jest zależnością:

$$x_K = [(1-\kappa)c_0 - c_e](H-H_0)FR\epsilon \quad (34)$$

Powyższe rozważania i ustalone w ich wyniku parametry technologiczne pozwoliły na wyprowadzenie równania na całkowity

Po czasie pracy złoża t_g+2H_0/V_p w warstwie H_0 zaadsorbowanych jest:

$$x_2 = (1-\kappa)x_{H_0} + (1-\beta)^2 \kappa x_{H_0} + y_1 + y_2 \quad (26)$$

Stężenie adsorbatu (c_{b2}) w odpływie z warstwy H_0 , z uwagi na założoną tę samą kinetykę biochemicznego rozkładu, równe jest stężeniu c_{b1} . Zatem $y_1 = y_2$. Jeżeli po czasie pracy kolumny od początku cyklu równym t_g+2H_0/V_p parametr y_1 spełnia zależność:

$$y_1 = \frac{\kappa - (1-\beta)^2 \kappa}{2} x_{H_0} \quad (27)$$

to ponownie następuje wyczerpanie pojemności sorpcyjnej z tym, że podobnie jak dla czasu pracy warstwy t_g+H_0/V_p nie następuje koniec jej pracy, ponieważ kontynuowany jest ciągle proces biodegradacji adsorbatu i adsorptywu.

Proces adsorpcji-biodegradacji w warstwie o wysokości H_0 zostanie zakończony, gdy wartość $x_n = x_{H_0}$, oraz gdy wartość x_n stanowią tylko związki niebiodegradowalne, czyli ilość związków biodegradowalnych zatrzymanych w warstwie H_0 będzie równa zero. Zatem w tej sytuacji równanie bilansowe ma postać:

$$x_n = x_{H_0} = (1-\kappa)x_{H_0} + 0 + ny_1 \quad (28)$$

a całkowity czas pracy warstwy H_0 określa zależność:

$$t_{e2} = t_g + nH_0/V_p \quad (29)$$

przy czym parametr n – liczba porcji roztworu równych $FRH_0\epsilon$, kontaktujących się z warstwą H_0 w czasie H_0/V_p , do całkowitej dezaktywacji tej warstwy określono z równania bilansowego (28) z uwzględnieniem definicji parametru y_1 i stężenia c_{b1} :

Zasadność stosowania procesu adsorpcji w oczyszczaniu wody ma miejsce wtedy, gdy statyka układu opisana jest wypukłą izotermą adsorpcji, np. typu Langmuira. Eksperymentalne ustalenie parametrów równania Langmuira (x_m, b) [23] jest zatem pierwszym etapem prowadzącym do możliwości zastosowania zaproponowanego modelu opisu zjawisk zachodzących w biologicznie aktywnej kolumnie adsorpcyjnej. Drugi etap to ustalenie zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej (D) dla zdefiniowanego układu adsorpcyjnego: adsorbant (mierzony poziomem OWO) – węgiel aktywny o określonej charakterystyce [22]. Metodyka wyznaczania tego współczynnika opiera się na zaobserwowanej funkcyjnej zależności pomiędzy ilością adsorbantu zaadsorbowaną w monowarstwie (x_m), jego ciężarem molekularnym i pośrednim rozmiarem jego cząstek. Oszacowanie uśrednionego rozmiaru cząstek adsorbantu, który stanowi mieszaninę wielu związków, pozwala na wyznaczenie wartości zastępczego współczynnika dyfuzji molekularnej w opraciu o powszechnie znane równanie Stokesa-Einsteina [24]. Znajomość współczynnika dyfuzji określa możliwość wykorzystania równania Ficka do ustalenia czasu dyfuzji adsorbantu do wewnętrznej struktury cząstek adsorbentu.

Wykorzystane w zaproponowanym modelu równania szybkości biochemicznego rozkładu adsorbantu oraz szybkości wzrostu biomasy są równaniami opisującymi reakcje typu saturacji. Istnieją zatem dwie maksymalne wartości: maksymalna szybkość biochemicznego rozkładu (V_{max}) oraz maksymalna szybkość wzrostu biomasy (μ_{max}), które są niezależne od początkowego stężenia adsorbantu. Zatem w testach laboratoryjnych należy ustalić funkcje zależności $V=f(c)$ i $\mu=f(c)$ w celu wyznaczenia wartości maksymalnych oraz stałej K_m [15].

Zakres zmienności stężenia biodegradowalnego adsorbantu przy analizie szybkości biochemicznego rozkładu i szybkości wzrostu biomasy jest trudny do zasymulowania. W dopływie do kolumny stężenie związków biodegradowalnych wynosi c_0 , a stężenie maksymalne, przy którym zakłada się maksymalne wartości V i μ wynosi $\kappa(\chi_0 V_{mz} + x_{H_0}) / (V_{mz} + V_a)$. Dlatego też testy powinny przeprowadzać się dla kilku prób o zróżnicowanych stężeniach adsorbantu, zakładając niezmiennosc jego podatności na adsorpcję i biodegradację, a następnie interpolować przebieg zależności $V=f(c)$ i $\mu=f(c)$ dla stężenia maksymalnego.

Charakterystyczne współrzędne izoplany biologicznie aktywne-go złoża adsorpcyjnego są następujące:

$$\begin{aligned} & c_e^{\min}/c_0; H/V_p \\ & c_e^{t_g}/c_0; t_g \\ & c_{e1}/c_0; t_g + H/V_p \\ & c_{e1}/c_0; t_g + nH/V_p \\ & c_e/c_0; t_{e3} \end{aligned}$$

Oznaczenia:

b – stała równania Langmuira [m^3/g],
 c – stężenie adsorbantu [g/m^3],
 c_e – założone dopuszczalne stężenie adsorbantu w odpływie z kolumny [g/m^3],
 c_b – stężenie odpływu z warstwy biologicznie aktywnej po czasie pracy t_g [g/m^3],
 c_e^{\min} – minimalne stężenie w odpływie z kolumny na początku cyklu [g/m^3],
 $c_e^{t_g}$ – stężenie w odpływie kolumny po wygenerowaniu biologicznej aktywności [g/m^3],
 c_0 – początkowe stężenie adsorbantu [g/m^3],
 D – współczynnik dyfuzji molekularnej [m^2/h],

d – miarodajna średnica cząstek adsorbentu [m],
 F_R – pole przekroju poprzecznego reaktora [m^2],
 G – liczba komórek bakteryjnych w dopływie do kolumny [$org./m^3$],
 H – wysokość złoża adsorpcyjnego [m],
 H_0 – wysokość biologicznie aktywnej warstwy adsorbentu [m],
 h – wysokość strefy przenikania masy (frontu adsorpcji) [m],
 K_m – stała Michaelisa [g/m^3],
 n – liczba przedziałów czasowych H_0/V_p , po których zakończony zostanie proces adsorpcja-biodegradacja w warstwie H_0 ,
 N – masa adsorbantu [g],
 r – kierunek dyfuzji,
 t – czas procesu [h],
 t_D – czas dyfuzji [h],
 t_e – czas pracy reaktora do momentu wyczerpania pojemności adsorpcyjnej [h],
 t_g – czas wygenerowania aktywności biologicznej złoża [h],
 t_r – czas biodegradacji [h],
 V – prędkość biodegradacji [g/m^3h],
 V_{max} – maksymalna prędkość reakcji biodegradacji [g/m^3h],
 V_a – objętość wewnętrznej struktury węgla aktywnego w kolumnie o wysokości H_0 [m^3],
 V_{mz} – objętość przestrzeni międzyziarnowej warstwy węgla aktywnego o wysokości H_0 [m^3],
 V_p – liniowa prędkość przepływu przez złożo [m/h],
 x_b – stężenie biomasy [$gsmo/m^3$],
 x_m – masa zaadsorbowana w monowarstwie przypadająca na jednostkę masy adsorbentu [g/g],
 x_{H_0} – masa zaadsorbowana przez warstwę H_0 w czasie t_g [g],
 $x_{H_0}^{t_g}$ – masa zaadsorbowana w warstwie $H-H_0$ w czasie t_g [g],
 $x_{H_0}^{max}$ – maksymalna masa możliwa do zaadsorbowania w warstwie $H-H_0$ do uzyskania w odpływie założonego stężenia c_e [g],
 x_K – masa usuwana w warstwie $H-H_0$ po czasie pracy t_g w czasie kontaktu roztworu z warstwą $(H-H_0)/V_p$ [g],
 x_w – możliwa do wykorzystania pojemność sorpcyjna warstwy $H-H_0$ po czasie pracy złoża t_g [g],
 y_1 – masa niebiodegradowalnych związków zaadsorbowanych w warstwie H_0 przy czasie ich dyfuzji H/V_p [g],
 β – stopień bioregeneracji węgla aktywnego,
 κ – udział związków biodegradowalnych w całej masie związków adsorbowanych,
 η_s – stopień wyeksploatowania pojemności adsorpcyjnej,
 ρ_w – gęstość adsorbentu [g/m^3],
 ϵ – porowatość warstwy węgla aktywnego,
 μ – właściwa szybkość wzrostu biomasy [$1/h$],
 μ_{max} – maksymalna wartość właściwej szybkości wzrostu biomasy [$1/h$].

Praca została sfinansowana przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu nr 350020.

LITERATURA

1. J.E. de WATERS, F.A. di GIANO: The influence of ozonated natural organic matter on the biodegradation of micropollutants in a GAC bed. Journal AWWA, 1990, Vol. 82, No. 8., pp. 69-75.
2. M.W. leCHEVALLIER, T.S. HASSENAUER: Disinfection of bacteria attached to GAC. Appl. Environ. Microbiol., 1984, Vol. 48, No. 5.
3. W. ADAMSKI, E. GROCHULSKA-SEGAL: Wielofunkcyjność kolumn węgla aktywnego w układach technologicznych uzdatniania i odnowy wody. GWiTS, 1993, tom LXVII, nr 7, ss. 192-194.

4. Prediction of GAC capacity in a biologically active fluidized bed, Report of Funded Research Project University of Cincinnati, 1992.
5. M.T. SUIDAN, V.L. SNOEYINK: Reduction of aqueous HOCl with GAC. *Journal Envir. Eng. Div.*, 1977, 103.
6. V.L. SNOEYINK: *Water Quality and Treatment - Adsorption of Organic Compounds*. Mc Graw-Hill Inc., New York 1990.
7. W.J. MASSCHELEIN: *Unit Processes in Drinking Water Treatment*. Marcel Dekker Inc., New York 1992.
8. G.E. SPEITEL Jr., K. DOVANTZIS, F.A. di GIANO: Mathematical modeling of bioregeneration in GAC columns. *Journal of Env. Eng.*, 1987, Vol. 113, No. 1, pp. 32-48.
9. R. BIRD, W.E. STEWARD, E.N. LIGHTFOOT: *Transport Phenomena*. Wiley, New York 1960.
10. L.R. SISSON, D.R. PATTS: *Element of Transport Phenomena*. McGraw-Hill, New York 1972.
11. J. CRANK: *The Mathematical of Diffusion*. Oxford Claredon Press, 1956.
12. A. ZGIERSKI, R. GONDKO: *Obliczenia biochemiczne*. PWN, Warszawa 1976.
13. G. TCHOBONOGLOUS, F.L. BURTON: *Wastewater Engineering - Kinetics of Biological Growth*. Matalc & Eddy Inc., New York 1991.
14. J. MONOD: The growth of bacterial cultures. *Ann. Rev. Microbiol.*, 1948, No. 3.
15. H.G. SCHLEGER: *General Microbiology*. Cambridge University Press, 1993.
16. W. ADAMSKI, E. GROCHULSKA-SEGAL: Modelowanie procesu adsorpcja-biodegradacja w układach technologicznych oczyszczania wody. *Archiwum Ochrony Środowiska* (w druku).
17. T. TRACZEWSKA, B. KOLWZAN, H. GODZIŃSKA, M. PAWLACZYK-SZPIŁOWA: Bacteriological evaluation of the treatment efficiency of surface water used for water supply system; part II. *EPE*, 1986, Vol. 12, No. 4, pp. 25-34.
18. W.J. WEBER, J.C. MORRIS: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of San. Eng. Division*, 1963, Vol. 89, No. 4.
19. P.G. ROMANKOW, N.B. BASZKOWSKA, W.E. FROŁOW: *Procesy wymiany masy w technologii chemicznej*. WNT, Warszawa 1980.
20. W. ADAMSKI: Ocena przydatności modeli kinetyki adsorpcji dla potrzeb projektowania systemów uzdatniania i odnowy wody. *Mat. III Symp. Węgiel aktywny – problemy badawcze i wdrożeniowe w gospodarce wodnej*, PZITS, BPBK, Kraków 1987.
21. W. ADAMSKI: Analiza zjawisk przenoszenia masy w układach adsorpcyjnych oczyszczania wody. *Prace Naukowe Inst. Inż. Ochr. Środow. PWr.*, 1988, nr 61, Seria Monografie nr 29.
22. W. ADAMSKI, A.L. KOWAL: Modified models of dynamics and kinetics of adsorption: possible application to the design and control of adsorption as a unit process in systems for water treatment and reuse. *EPE*, 1987, Vol. 13, No. 1, pp. 63-72.
23. J. OŚCIK: *Adsorpcja*. PWN, Warszawa 1973.
24. R.H. STOKES: The diffusion coefficient of eight univalent electrolytes in aqueous solution at 25 °C. *Journal Am. Chem. Soc.*, 1950, No. 72.

Kinetics of the Adsorption-Biodegradation Process in an Activated Carbon Bed

A mathematical model describing some elementary phenomena in the activated carbon bed is proposed for a system characterized by a convex isotherm of Langmuir type. The model simulates the effects of the process at each stage of the column cycle - before generation of full biological activity of the bed, during bioregeneration of the activated carbon (which runs concurrently with the bioregeneration of carbon by biodegradation of non-sorbable compounds and adsorption of non-biodegradable adsorbate par-

tics) and during adsorption in the biologically inactive part of the bed layer. The model involves appropriately transformed and adapted equations describing the adsorption isotherm, the diffusion rate under steady-state conditions, the biodegradation rate, the rate of biomass growth, and the balance of the adsorbate mass. A direct application of the model is the simulation of the process efficiency as a function of operating time, under steady hydrodynamic conditions.