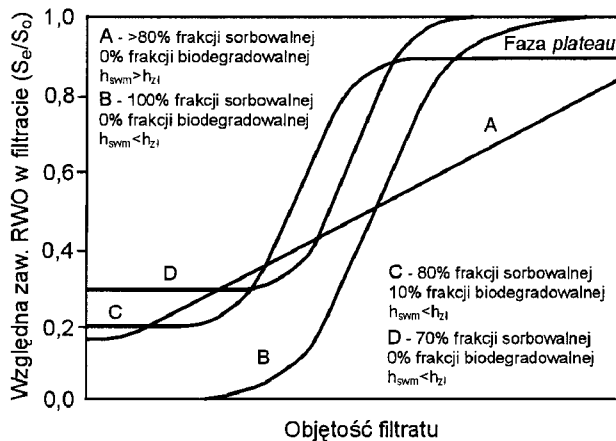


Marek Molczan

## Podstawy modelowania matematycznego procesu adsorpcji–biodegradacji w biologicznie aktywnych złożach granulowanych węgla aktywnych

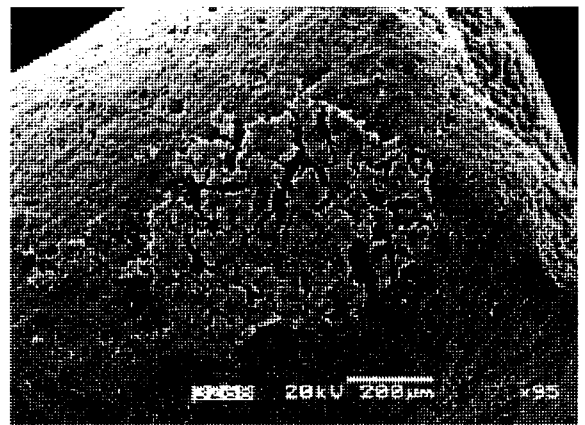
Proces adsorpcji przebiegający na materiałach ziarnistych – najczęściej ziarnach węgla aktywnego – realizowany jest w układach oczyszczania wody w złożach filtracyjnych, tzw. kolumnach (filtrach) sorpcyjnych. Skuteczność pracy kolumny sorpcyjnej oceniana jest za pomocą krzywej przebiecia, tzw. izoplany, która opisuje zmienność usuwania adsorbentu w czasie (rys. 1). Sorpcja organicznych domieszek obecnych w wodzie ma swoją specyfikę, sprowadzającą się do wspólnego substratu z procesem biodegradacji. Jest to tym bardziej istotne, gdyż sorbenty mają szczególną zdolność do zatrzymywania obecnych w wodzie mikroorganizmów, co skutkuje wytworzeniem na ich powierzchni błony biologicznej (fot. 1) i nadaniem złożu cech tzw. aktywności biologicznej.



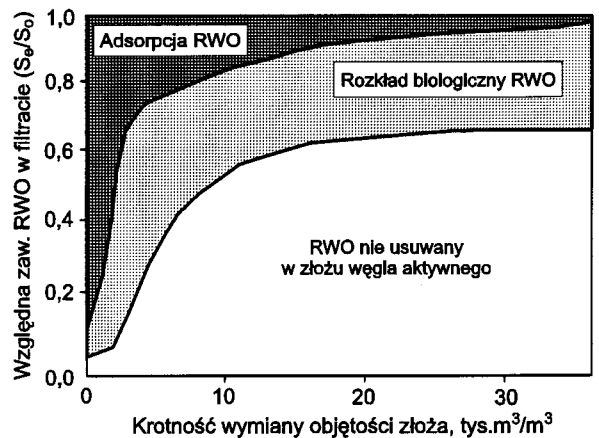
Rys. 1. Typowe przebiegi krzywych przebiecia [1]

 $(h_{swm}$  – wysokość strefy wymian masy,  $h_{z1}$  – wysokość złoża)

Skuteczność biochemicznego usuwania związków węgla jest daleko mniejsza od skuteczności adsorpcji (rys. 1) i nie przekracza 50% usuwania rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) – przeważnie 10+40% [3]. Biodegradacja ma jednak zaletę w postaci względnie trwałego w czasie efektu działania, czego nie gwarantuje wymagający regeneracji adsorbent. Ponadto zasiedlanie złoża przez biomasę jest często zjawiskiem nieuniknionym, co powoduje, że – przy odpowiednio długim jego cyklu pracy – końcowy efekt stanowi wypadkową adsorpcji w wewnętrznej strukturze sorbentu i materiału błony biologicznej oraz przemian biochemicznych. Tak przebiegające usuwanie domieszek organicznych z wody w złożach sorbentów, w procesach adsorpcji i biodegradacji, zyskało miano adsorpcji–biodegradacji.

Fot. 1. Fragment zewnętrznej warstwy błony biologicznej pokrywającej powierzchnię granuli węgla aktywnego o kształcie walca ( $\times 95$ ) [2]

Praktyczne wykorzystanie procesu adsorpcji–biodegradacji nastąpiło wkrótce po wprowadzeniu w latach 60. ubiegłego stulecia węgla aktywnego do układów oczyszczania wody, daleko wyprzedzając stan wiedzy badawczej z zakresu tego zagadnienia [4]. Od tego czasu głównym zadaniem badaczy pozostaje prognozowanie obrazu procesu w formie – przejętej z opisu adsorpcji – izoplany C (rys. 1). Jedną z pierwszych prób zobrazowania tego procesu stanowiła prosta modyfikacja krzywej przebiecia pokazana na rysunku 2 [5]. Ilustruje on teoretyczne usuwanie RWO w wyniku adsorpcji i rozkładu biologicznego. Pokazuje, że w miarę wyczerpywania pojemności sorpcyjnej adsorpcja staje się coraz mniej skuteczna. W warunkach *plateau* rozkład biologiczny jest dominującym mechanizmem usuwania substancji organicznych z wody [5].



Rys. 2. Teoretyczne usuwanie rozpuszczonego węgla organicznego w wyniku adsorpcji i aktywności biologicznej [5]

Ilościowa ocena procesu – tzn. określenie udziału ładunku RWO usuwanego w adsorpcji oraz na drodze biologicznej – jest trudna. Niemniej przedstawiony na rysunku 2 ogólny przebieg adsorpcji–biodegradacji wielokrotnie potwierdzono w badaniach [6–9]. Szczegółowa analiza zjawisk zachodzących w biologicznie aktywnym złożu sorbentu pozwoliła nawet – dzięki technice znakowania substratu izotopem węgla  $^{14}\text{C}$  – na oszacowanie ilości RWO ulegających procesom adsorpcji, biodegradacji, wbudowania w biomasę oraz desorpcji i biodegradacji, czyli tzw. bioregeneracji [6].

### Rozwój błony biologicznej

Nie ma wątpliwości co do tego, że wzrost i utrzymanie biofilmu na powierzchni ziaren sorbentu są ograniczone stężeniem substratu. Rittmann i McCarty zaproponowali formułę opisującą minimalne stężenie substratu, które gwarantuje samoodtwarzanie biomasy [10]:

$$S_{\min} = \frac{K_s k_d}{Y_{S/X} q_{\max} - k_d} \quad (1)$$

w której:

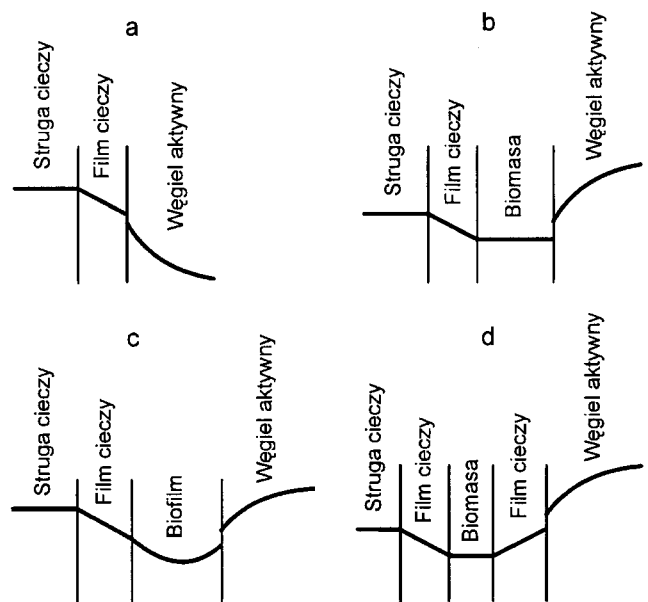
$K_s$  – stała półnasylenia, odpowiadająca stężeniu substratu, przy którym szybkość przyrostu biomasy równa jest połowie maksymalnej szybkości ( $\mu = 1/2\mu_{\max}$ ),  $\text{gC/m}^3$   
 $k_d$  – współczynnik szybkości autolizy biomasy,  $1/d$   
 $Y_{S/X}$  – współczynnik syntezy biomasy  
 $q_{\max}$  – współczynnik maksymalnej właściwej szybkości usuwania substratu,  $1/d$

Wartość tę można precyzyjnie wyznaczyć, lecz tylko dla konkretnego substratu. W warunkach mieszaniny związków organicznych – czyli również we wszystkich wodach naturalnych – możliwy jest wzrost biomasy nawet wówczas, gdy stężenia poszczególnych składników są niższe od ich stężeń minimalnych. Możliwe jest również utrzymywanie błony biologicznej za pomocą pożywki w celu prowadzenia rozkładu substancji występujących w wodzie w ilościach śladowych [11].

Elementem wyróżniającym adsorpcję–biodegradację jest obecność na granicy faz cieczech–ciało stałe dodatkowej struktury w formie błony biologicznej (biofilmu). Błona biologiczna nie będąca *de facto* ani cieczą ani ciałem stałym, sama w sobie stanowi jeszcze dla badaczy zagadkę. Również kluczowe w opisie procesu zagadnienie transportu substratów w materiale biofilmu nie zostało wystarczająco poznane. Dlatego też częstym rozwiązaniem w modelowaniu procesu jest postępowanie polegające na odwróceniu problemu. A mianowicie, na bazie wyników eksperymentu tworzony jest matematyczny opis procesu – ujmujący w sobie większy lub mniejszy zakres zjawisk, o których wiadomo, że występują lub których występowanie się podejrzewa – w taki sposób aby uzyskać możliwie wiernie odwzorowanie wyników eksperymentu. Weryfikację modelu stanowi jego potwierdzenie w kolejnych doświadczeniach laboratoryjnych lub w pracy instalacji technicznych.

### Koncepcje profilu stężeń w warstwie granicznej

Podstawę wszelkich rozważań nad modelowaniem procesu adsorpcji–biodegradacji stanowi matematyczny opis adsorpcji wraz z charakterystycznym dla niej profilem stężeń adsorbentu pokazanym na rysunku 3a. Biomasa zasiedlająca stopniowo powierzchnię sorbentu zaburza mechanizm adsorpcji,



Rys. 3. Profile stężeń substratów adsorpcji lub biodegradacji w warstwie granicznej (a – model adsorpcji, b – model pojedynczego filmu cieczech [12], c – model biofilmu [13], d – model podwójnego filmu cieczech [14])

oddziałując zarówno z adsorptywem jak i z adsorbentem. Jako pierwsze nasuwa się pytanie o charakter tego oddziaływania. Na rysunku 3 zobrazowano trzy podstawowe koncepcje (b–d) wpływu biomasy na profil stężeń substratu w powierzchniowej warstwie sorbentu. Różnice między nimi dotyczą podziału przestrzeni między fazą roztworu i fazą adsorbentu na pewne obszary o odmiennych właściwościach.

Modele biofilmu (rys. 3c) oraz pojedynczego filmu cieczech (rys. 3b) dzielą tę przestrzeń na dwa, a model podwójnego filmu cieczech (rys. 3d) – na trzy obszary. We wszystkich wypadkach obszarem zewnętrznym jest film cieczech, w którym następuje przemieszczanie substratów z fazy roztworu do biofilmu. Zjawisko to opisują odpowiednie współczynniki transportu, a zmiana stężenia w tym obszarze ma charakter liniowy. Stałym elementem we wszystkich koncepcjach rozkładu stężeń jest również obszar błony biologicznej, zwany biofilmem (model biofilmu) lub biomasą (modele pojedynczego i podwójnego filmu cieczech). Przemieszczanie substratów w tym obszarze opisuje współczynnik dyfuzji (w praktyce dotyczy to tylko modelu biofilmu), przy czym w modelu biofilmu stężenie substratów w błonie biologicznej jest zmienne i zmienność ta ma charakter nieliniowy, natomiast w dwóch pozostałych modelach zakłada się stałość stężenia substratu w biomacie (współczynnik dyfuzji przyjmuje wartość zero). Dyfuzyjne przenoszenie substratu w biofilmie biegnie zarówno z kierunku fazy adsorbentu jak i z fazy roztworu.

Dość oczywiste wydają się profile (b) i (c), które zakładają konieczność transportu substratów ze strugi opływającej ziarno sorbentu lub też z wnętrza jego porowatej struktury ku powierzchni pokrytej błoną biologiczną. Różnice dotyczą tylko podejścia do zjawisk zachodzących wewnątrz biofilmu – celowości (c) lub niecelowości (b) uwzględniania transportu wewnątrz błony biologicznej. Z dużą dozą prawdopodobieństwa można z góry założyć, że dyfuzja wewnątrz biofilmu (c) jest istotna jedynie w wypadku błony o stosownie dużej grubości, gdy przy cienkiej błonie prostszy obraz (b) jest równie prawdziwy. Profil (d) różni się istotnie wobec pozostałych. Wprowadzenie dodatkowego filmu cieczech między fazą adsorbentu i biomasą jest konsekwencją dość powszechnego

przekonania, że wzrost mikroorganizmów na powierzchni ziaren węgla aktywnego ma charakter rozproszony. Zgodnie z tą koncepcją, błona biologiczna pokrywa powierzchnię sorbentu w sposób nieciągły – skupiska biomasy sąsiadują z odkrytą, wolną od materiału biologicznego, powierzchnią sorbentu. W konsekwencji większość cząsteczek desorbującego adsorptywu zanim osiągnie powierzchnię biomasy musi przebyć pewien dystans w strudze cieczy. Warstwę tę w profilu (d) reprezentuje wewnętrzny film cieczy, pomiędzy powierzchnią sorbentu i błoną biologiczną.

Zaprezentowane na rysunku 3 schematy opisują trzy możliwości rozwoju błony biologicznej na powierzchni ziarna sorbentu:

- błona ciągła, gruba (b),
- błona ciągła, cienka (c),
- błona nieciągła (d).

O ile rozróżnienie przypadków błony ciągłej lub nieciągłej nie przysparza trudności, to klasyfikowanie grubości biofilmu w kategoriach cienki/gruby jest bardziej kłopotliwe. Nie definiuje się jej bowiem w jednostkach długości, a jedynie przez potrzebę lub brak potrzeby uwzględnienia współczynnika dyfuzji wewnątrz błony. Zatem błony grube to takie, których modelowanie wymaga uwzględnienia współczynnika dyfuzji.

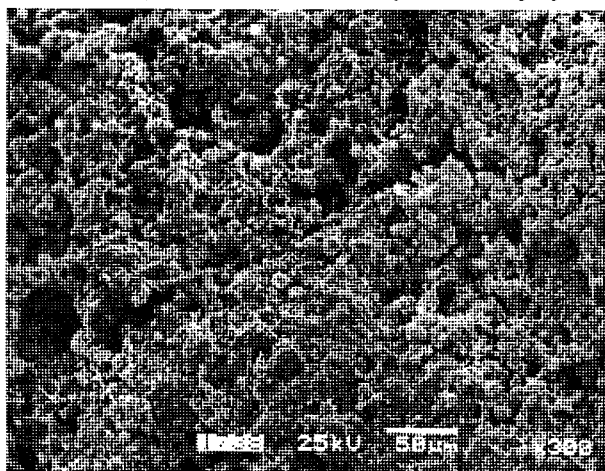
### Uwarunkowania rozwoju błony biologicznej

Badania w mikroskopii skaningowej [7] potwierdzają możliwość formowania na powierzchni węgla aktywowanych zarówno błon o strukturze ciągłej jak i nieciągłej [2,15]. Forma pokrycia powierzchni ziaren sorbentu błoną biologiczną zależy od wielu czynników, które można pogrupować następująco:

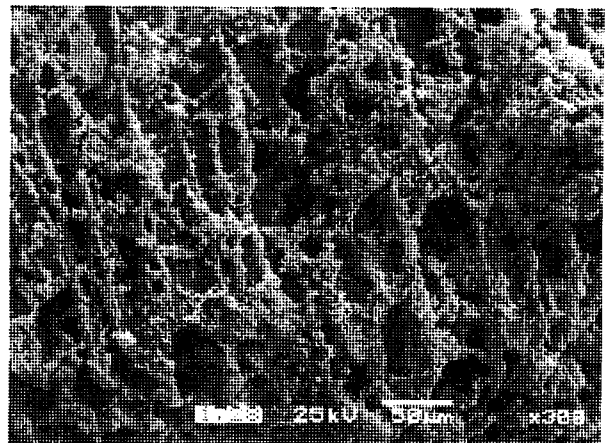
- cechy sorbentu,
- cechy biomasy,
- zawartość i cechy substratów biodegradacji,
- uwarunkowania środowiskowe,
- sposób prowadzenia procesu.

### Cechy sorbentu

Na fotografiach 2 i 3 pokazano dwa skrajne przypadki immobilizacji biomasy na powierzchni ziaren węgla aktywnych. Ich porównanie wskazuje, że błona biologiczna tworzy się na zewnętrznej powierzchni ziarna w miejscach cechujących się



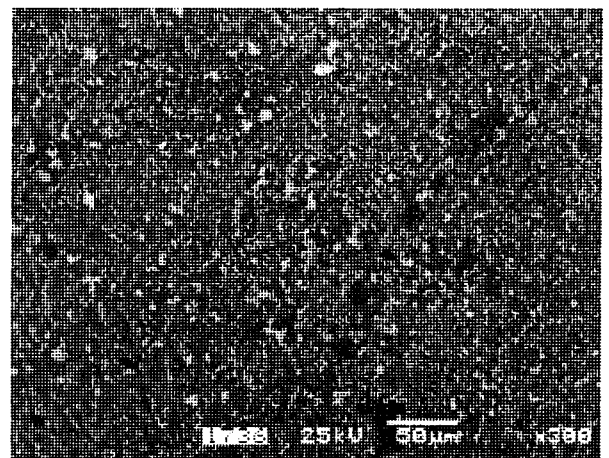
Fot. 2. Obraz błony biologicznej pokrywającej powierzchnię węgla granulowanego ( $\times 300$ ) [15]



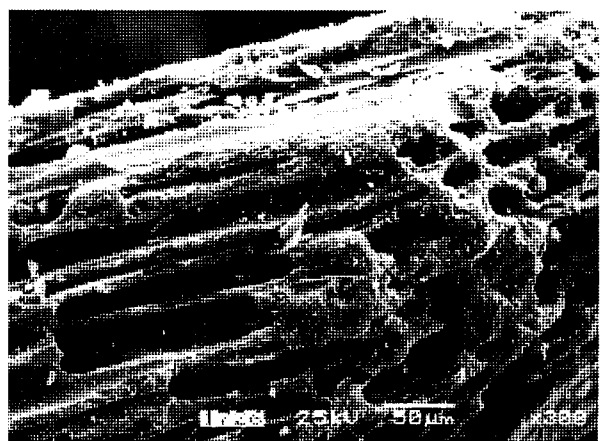
Fot. 3. Obraz błony biologicznej pokrywającej powierzchnię węgla ziarnowego ( $\times 300$ ) [15]

pewną chropowatością. Mikroorganizmy nie zasiedlają wnętrza makroporów (fot. 3), pomimo iż pokazany typ struktury tworzy znaczną przestrzeń tzw. miejsc chronionych [16], których obecność powinna sprzyjać rozwojowi biomasy, zabezpieczając ją przed niekorzystnym działaniem sił związanych z przepływem wody.

Pokazane próbki węgla różnił sposób wytworzenia. W pierwszym wypadku był to węgiel granulowany, w drugim – ziarnowy. Różnica ta jest zasadnicza, gdyż węgle granulowane powstają przez zlepianie i wytłoczenie pyłu węgla (fot. 1 i 4), natomiast węgle ziarnowe to odpowiednio rozdrobniony materiał węgla drzewnego, zachowujący strukturę roślinnej tkanki naczyniowej (fot. 5), tworzącej kapilary o średnicach  $15+30\ \mu\text{m}$  [15].

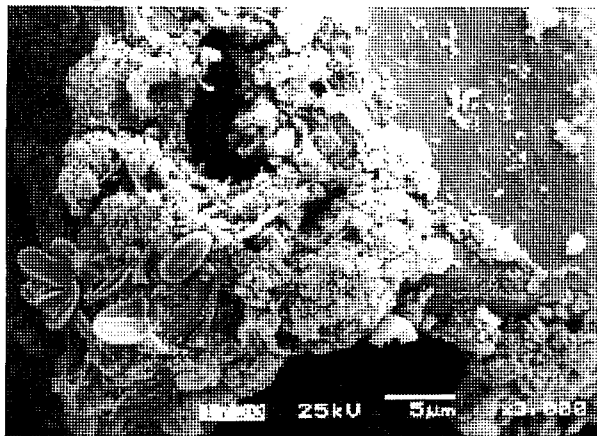


Fot. 4. Obraz powierzchni ziarna świeżego węgla granulowanego ( $\times 300$ ) [15]



Fot. 5. Obraz powierzchni świeżego węgla ziarnowego ( $\times 300$ ) [15]

Kapilary te tworzą rozbudowaną strukturę makroporów, których rozmiary umożliwiają wnikanie do ich wnętrza komórek mikroorganizmów. Wewnętrzne ściany kapilar charakteryzują się niezwykłą gładkością i nawet przy powiększeniach powyżej 10000-krotnych nie dostrzega się istotnych nierówności [15]. Ten brak chropowatości oraz gorsza dostępność substratów we wnętrzu nieprzepływowych kapilar mogą być przyczyną nieciągłej kolonizacji powierzchni węgla ziarnowego, która skupia się głównie na przełomach przegród, gdzie występują widoczne nierówności podłoża (fot. 6).



Fot. 6. Kolonia mikroorganizmów na przełomie przegrody kapilar węgla ziarnowego; w prawym górnym rogu widoczna odkryta, gładka, powierzchnia wnętrza kapilary ( $\times 3000$ ) [15]

W tych samych warunkach eksploatacji na powierzchni węgla granulowanego tworzy się błona o strukturze ciągłej, ale w tym wypadku zewnętrzna powierzchnia ziarna jest nierówna, wyraźnie chropowata i pokryta luźno związanym pyłem węgla (fot. 4).

### Cechy biomasy

Fakt, iż immobilizacja biomasy na sorbentach w warunkach oczyszczania wód naturalnych nie przebiega łatwo, potwierdzają też badania cech mikroorganizmów obecnych w wodach. Stwierdzono, że zdolność tworzenia biofilmu przez bakterie jest ich specyficzną cechą pochodzącą od ich właściwości fenotypowych, różnych niż dla planktonicznych bakterii tego samego gatunku [17–18]. Ponieważ do układów oczyszczania wody wraz z prądem wody wnoszone są głównie bakterie planktoniczne (zawieszone w toni wodnej), to ich zdolność do osadzania się jest z natury słaba. Cechą ułatwiającą immobilizację jest zdolność mikroorganizmów do wytwarzania śluzu pozakomórkowego.

### Zawartość i cechy substratów biodegradacji

Formowanie i utrzymanie błony biologicznej uwarunkowane są obecnością substancji pokarmowych. Przyrost biomasy zależy od tempa konsumpcji, a tym samym od stężenia tego z substratów, którego jest proporcjonalnie najmniej lub który jest najtrudniej dostępny (tzw. składnik minimum). Jeżeli stężenie lub dostępność składnika minimum zwiększa się, wówczas wzrasta też szybkość przyrostu biomasy, lecz tylko do momentu, w którym inny substrat przejmuje rolę składnika minimum. W warunkach naturalnych występuje olbrzymia różnorodność substancji pokarmowych, wśród których jedne mogą być zastąpione innymi, a inne są przyswajane tylko w ściśle określonej formie. Poznanie pełnego obrazu powiązań

między poszczególnymi substratami, pod kątem ich konsumpcji, napotyka na znaczne trudności. Niemniej w świetle obecnej wiedzy można traktować pewną frakcję RWO (tzw. biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny – BRWO) jako pulę wzajemnie zastępowalnych źródeł energii i węgla. Fosforany mogą być jedynym źródłem fosforu, a wiele wskazuje też na to, że źródłem azotu mogą być zarówno jego formy mineralne ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) jak i organiczne (np. aminokwasy) [19].

Odpowiedzialne za biodegradację mikroorganizmy heterotroficzne są najbardziej uzależnione od rozpuszczonych substancji organicznych, które są dla nich źródłem energii oraz donorem elektronów. Dlatego też stężenie BRWO bywa najczęstszym czynnikiem ograniczającym ich wzrost. Zawartość BRWO wyznacza się poprzez pomiar ubytku RWO w kontakcie z biomasą w określonych warunkach (metoda Joreta lub metoda Servais) [20]. Z punktu widzenia przydatności do opisu procesu adsorpcji–biodegradacji, najlepiej aby warunki pomiaru BRWO były jak najbliższe warunkom prowadzenia procesu.

Podatność RWO na biodegradację jest niewątpliwie bardzo zróżnicowana i uzależniona od szczególnych warunków środowiskowych. BRWO stanowi w wodach naturalnych 10+60%, a w wodach czystych 20+35% RWO [21]. Zwraca się uwagę, że stężenia związków monomerycznych (monosacharydy, aminokwasy itp.), które tworzą biologicznie rozkładalną frakcję RWO oznacza się w wodach zaledwie w dziesiątkach mikrogramów w litrze [19]. Pula związków biodegradowalnych może podlegać zmianom dzięki reakcjom hydrolizy substancji złożonych, a za potencjalnie biodegradowalne należy uznać substancje ulegające hydrolizie, ujęte dodatkowo w dwie podgrupy, szybciej i wolniej hydrolizujących związków [4].

### Uwarunkowania środowiskowe

Jest wiele czynników środowiskowych, które mogą wpływać na przebieg procesów fizjologicznych i tempo wzrostu biomasy, a przez to na efekty procesu adsorpcji–biodegradacji. Zalicza się do nich między innymi temperaturę, pH i toksyczność środowiska. W wypadku konkretnego źródła oczyszczanej wody największe znaczenie ma przeważnie zmienność temperatury, która prowadzi do sezonowej zmienności aktywności biomasy, przejawiającej się również sezonowymi zmianami skuteczności procesu biodegradacji [4]. Efekty biodegradacji przestają mieć praktyczne znaczenie, gdy temperatura procesu spada poniżej  $+10^\circ\text{C}$  [1], aczkolwiek istnieje możliwość adaptacji biomasy do niższych temperatur [4].

### Sposób prowadzenia procesu

Woda natleniona, zawierająca podstawowe biogeny w odpowiednich proporcjach, nie zawierająca substancji toksycznych i charakteryzująca się odpowiednio wysoką temperaturą, jest odpowiednim surowcem w procesie adsorpcji–biodegradacji. Jednak na skuteczność adsorpcji–biodegradacji wpływają także warunki prowadzenia procesu, do których należy zaliczyć:

- procesy poprzedzające, zwłaszcza ozonowanie,
- sposób zasilania złożeń,
- obciążenie hydrauliczne i czas kontaktu,
- harmonogram płukań.

## Opis procesu adsorpcji-biodegradacji

Zaprezentowane modele profilu stężeń w warstwie granicznej, wraz z uwarunkowaniami rozwoju błony biologicznej, prowadzą do licznych opisów matematycznych, prognozujących pracę układów biosorpcyjnych w oczyszczaniu wody. Każdy z tych opisów zawiera parametry, które można zakwalifikować do trzech grup:

– wielkości charakteryzujące adsorbent, czyli jego gęstość, porowatość, uziarnienie, parametry izotermy Freundlicha, współczynnik dyfuzji powierzchniowej itp.,

– wielkości charakteryzujące błonę biologiczną, a mianowicie współczynniki kinetyki Michaelisa-Menten, gęstość biofilmu, jego grubość oraz współczynnik dyfuzji w biofilmie i w razie potrzeby – współczynniki transportu w filmie cieczy itp.,

– parametry opisujące hydraulikę układu.

Większość z tych parametrów to wskaźniki zadane lub mierzone eksperymentalnie, obliczane na podstawie danych literaturowych lub uznanych korelacji. Pozostałe to parametry wyznaczone jako wielkości kalibrujące model. Mają one znaczenie podstawowe, gdyż ich zadaniem jest dostosowanie modelu do rzeczywistości. Parametry kalibrujące opisują zazwyczaj wielkości trudno mierzalne, do których zalicza się przeważnie wskaźniki związane z dyfuzją substratów w biofilmie. Kalibracja modelu ma duży wpływ na wynik prognozy.

Dokone w pracy [14] porównanie trzech koncepcji profilu stężeń w warstwie granicznej (rys. 3) wykazało, że w warunkach stężeń typowych w oczyszczanych wodach najlepiej sprawdza się model biofilmu (c). Model pojedynczego filmu cieczy (b) dobrze prognozuje strumień biodegradacji oraz stężenie w odpływie z kolumny sorpcyjnej w warunkach, gdy błona biologiczna jest stosunkowo cienka, a stężenie substratu niskie. Okazało się też, że uwzględnianie transportu substratu między biofilmem i powierzchnią adsorbentu (d) może okazać się zbędne, a nawet prowadzić do prognoz bardzo odbiegających od rzeczywistości.

Niestety większość tego typu analiz i weryfikacji ma istotne wady, gdyż są prowadzone w oparciu o sztucznie immobilizowaną biomasę i z wykorzystaniem jednoskładnikowego roztworu substratu organicznego. Ich sprawdzalność w warunkach rozwiniętej i ustabilizowanej aktywności biologicznej bywa niezła, natomiast nie opisują procesu w warunkach wpracowania złoza, jak również nie prognozują czasu wpracowania [2].

## LITERATURA

1. Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. AWWA, 4th ed., McGraw-Hill Inc., New York 1990.
2. M. MOŁCZAN: Kinetyka procesu adsorpcji-biodegradacji na węglu aktywnym w układach technologicznych uzdatniania wody. Praca doktorska. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, raport PRE-44, Wrocław 2000.
3. P. SERVAIS, G. BILLEN, C. VENTRESQUE, G.P. BABLON: Microbial activity in GAC filters at the Choisy-le-Roi treatment plant. *Journal AWWA*, 1991, pp. 62–68.

4. G. BILLEN, P. SERVAIS, P. BOUILLOT, C. VENTRESQUE: Functioning of biological filters used in drinking water treatment – the Chabrol model. *Journal Aqua*, 1992, Vol. 41, No. 4, pp. 231–241.
5. H. SONTHEIMER, C. HUBELE: The use of ozon and granular activated carbon in drinking water treatment. *Treatment of drinking water for organic contaminants* [Ed. P.M. HUCK]. Pergamon Press, New York 1987.
6. G.E. SPEITEL Jr., M.H. TURAKHIA, C.J. LU: Initiation of micropollutant biodegradation in virgin GAC columns. *Journal AWWA* 1989, Vol. 81, No 4, pp. 168–176.
7. W.J. WEBER, M. PRIBAZARI, G.J. MELSON: Biological growth on activated carbon – an investigation by scanning electron microscopy. *Envir. Sci. & Technol.*, 1978, Vol. 12, No. 7, pp. 817–819.
8. W.A. CHUDYK, V.L. SNOEYINK: Bioregeneration of activated carbon saturated with phenol. *Envir. Sci. & Technol.*, 1984, Vol. 18, No. 1, pp. 1–5.
9. R.S. STRATTON, E. NAMKUNG, B.E. RITTMAN: Secondary utilization of trace organics by biofilms on porous media. *Journal AWWA*, 1983, Vol. 22, p. 2343.
10. B.E. RITTMAN, P.L. McCARTY: Model of steady-state biofilm kinetics. *Biotechnol. & Bioeng.*, Vol. 22, p. 2343.
11. E. NAMKUNG, B.E. RITTMAN: Removal of taste- and odor-causing compounds by biofilm grown on humic substances. *Journal AWWA*, 1987, Vol. 79, No. 7, pp. 107–112.
12. W. YING, W.J. WEBER Jr.: Bio-physicochemical adsorption systems for wastewater treatment. *Journal WPCF*, 1979, No. 51(11), pp. 2661–2677.
13. G.E. SPEITEL Jr., K. DOVANTZIS, F.A. DiGIANO: Mathematical modeling of biodegradation in GAC columns. *Journal Envir. Engng. ASCE*, 1987, Vol. 113, No. 1, pp. 32–48.
14. G.E. SPEITEL Jr., X.J. ZHU: Sensitivity analyses of biodegradation/adsorption models. *Journal Envir. Engng. ASCE*, 1990, Vol. 116, No. 1, pp. 32–48.
15. M. MOŁCZAN: Usuwanie domieszek organicznych z wody na węglach aktywnych w procesach adsorpcji i biodegradacji. *Ochrona Środowiska*, 1999, nr 3, ss. 19–25.
16. C. VENTRESQUE, G. DAGOIS, M. PILLARD, A. DELKOMINETTE, G. BABLON: Uwagi o stosowaniu ozonu i reaktorów z biologicznie aktywnym węglem. Wydawnictwo firmy PICA, Levallois 1992.
17. J.W. COSTERTON: Control of microbial biofilms in nature and disease. *Euroconference Water microbes and health*, Institut Pasteur, Paris 2000.
18. J.W. COSTERTON, Z. LEWANDOWSKI: Microbial biofilms. *Euroconference Water microbes and health*, Institut Pasteur, Paris 2000.
19. W. LAMPERT, U. SOMMER: *Ekologia wód śródlądowych*. PWN, Warszawa 1996.
20. P.M. HUCK: Measurement of biodegradable organic matter and bacterial growth potential in drinking water. *Journal AWWA*, 1990, Vol. 82, No. 7, pp. 78–86.
21. P. SERVAIS, G. BILLEN, M.C. HASCOET: Determination of biodegradable fraction of dissolved organic matter in waters. *Water Research*, 1987, Vol. 21, No. 4, pp. 445–450.

**Mołczan, M. Principles to Mathematical Modeling of the Adsorption–Biodegradation Process in Granular Active Carbon Beds. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 3, pp. 9–14.**

**Abstract:** The specific ability of a sorption bed to retain water-borne microorganisms accounts for the formation of a biofilm on its surface, which then becomes endowed with biological activity. The biomass that gradually colonizes the adsorbent surface disturbs the mechanism of adsorption, thus interacting with both the adsorptive and adsorbate. Our study aimed at describing the mathematical models of the adsorption–biodegradation process which incorporate this interaction. For this purpose, the concept of the concentration profile in the boundary

layer was reviewed and the mechanisms involved in the development of the biofilm were analyzed in detail. The quantities characterizing the adsorbent and the biofilm, as well as those describing the hydraulics of the system, were adopted as the parameters of the adsorption–biodegradation process. The complexity of the problem under analysis necessitated the use of a model calibration procedure involving indirect determination of the quantities that were difficult to measure, *i.e.* those linked with the diffusion of substances in the biofilm.

**Keywords:** Water treatment, active carbon, adsorption, biofilm, biodegradation, mathematical modeling.