

ЕФЕКТИВНІСТЬ РЕГЕНЕРАЦІЇ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ПІСЛЯ ТРИВАЛОГО ВИКОРИСТАННЯ У ФІЛЬТРАХ ДООЧИЩЕННЯ ВОДОПРОВІДНОЇ ВОДИ

Л.А. Савчина

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, м. Київ
e-mail: savchyna.l@gmail.com

Найкращим сорбентом для вилучення природних органічних речовин з води є активоване вугілля переважно мезопористої структури. У роботі оцінено структурно-адсорбційні характеристики мезопористого вугілля КАУ, КАУ-ТФ та БАУ, яке тривалий час (більше трьох років) використовували в адсорбційних фільтрах з доочищення водопровідної води. Показано, що на поверхні активованого вугілля протікає спонтанна біорегенерація, викликана утворенням біоплівки при фільтруванні води у нестерильних умовах. Результатом цього процесу є відновлення адсорбційних параметрів вугілля, а саме: частка незайнятої загальної питомої поверхні АВ складає 61,1-82,9 % від початкової величини, частка незайнятого загального адсорбційного об'єму пор становить 59,0-87,2 %, тоді як величина незайнятої ефективною поверхні супермікро- та мезопор може досягати 69,3-98,2 %. Обробка зразків вугілля розчином гідроксиду натрію призводить до часткового вивільнення адсорбційного об'єму мікропор, особливо у нижніх за ходом води шарах вугільного завантаження. Спонтанна біорегенерація активованого вугілля при фільтруванні озонованої водопровідної води протікає більш ефективно порівняно з біорегенерацією при фільтруванні неозонованої води за умов однакового навантаження на АВ за органічною речовиною. Підвищення ефективності спонтанної біорегенерації після фільтрування попередньо озонованої водопровідної води обумовлено трансформацією молекул органічних речовин у форму, яка більш доступна для функціонування нативної біоплівки.

Ключові слова: активоване вугілля, біорегенерація, водопровідна вода, нативна біоплівка, елюентна регенерація.

Вступ

Видалення природних органічних сполук з водних розчинів є одним з особливо важливих завдань у водопідготовці, оскільки вони служать прекурсорами появи вторинних продуктів окислення домішок та чинниками виникнення повторного біологічного забруднення очищеної води [1]. Тому одержання високоякісної питної води є актуальною проблемою сучасності. На централізованих спорудах водопідготовки, які використовують лише процеси знезараження, коагуляції-флокуляції та фільтрування, якість одержаної питної води не відповідає сучасним нормативним вимогам. Для розв'язання цього актуального завдання доцільно використовувати доочищення водопровідної води на фільтрах з активованим вугіллям (АВ) [2,3]. При доочищенні водопровідної води треба приймати до уваги наявність у ній як залишків високомолекулярних природних органічних сполук, так і продуктів очищення води на централізованих станціях водопідготовки. Однак успішне використання АВ у технологіях водопідготовки та доочищення обмежується високою вартістю термічної регенерації вугілля після його відпрацювання у адсорбційних фільтрах.

Більш перспективним у цьому відношенні є використання біорегенерації АВ. У [4] показано, що у процесі біорегенерації АВ, заселеного мікроорганізмами, досягається певний ступінь звільнення мезопористої поверхні вугілля в результаті біологічного розкладання (біодеградування) адсорбованих сполук. Лізис мікробної маси і продукування продуктів життєдіяльності мікроорганізмів впливають на ефективність біорегенерації та можливість десорбції продуктів метаболізму з АВ. Спонтанна біорегенерація АВ протікає як на

спеціально модифікованому мікроорганізмами вугіллі, так і на немодифікованому з нативною біоплівкою, що сформувалася у процесі тривалого фільтрування водних розчинів органічних сполук внаслідок нестерильності системи. В умовах динамічного фільтрування встановлюється рівновага між кількістю вимитих потоком водорозчинних продуктів життєдіяльності мікроорганізмів і кількістю їх, що залишилася в пористому просторі АВ. Власне ця рівновага і визначає ступінь мимовільної суміщеної біорегенерації АВ в умовах тривалої роботи адсорбційних фільтрів. Промивання водою АВ з нативною біоплівкою у більш інтенсивному гідродинамічному режимі дозволяє збільшити ступінь вимивання водорозчинних продуктів метаболізму і таким чином збільшити ступінь регенерації мезопористого простору вугілля до 75 %. Якщо процес адсорбційного очищення води від природних органічних сполук і вторинних продуктів їх окислення в умовах тривалого фільтрування організувати з періодичним промиванням водою шару АВ, можна підтримувати досить високий ступінь спонтанної біорегенерації вугілля [4].

Ще одним способом підвищення ресурсу роботи АВ є поєднання озонування і подальшого фільтрування озонованої води через адсорбційний фільтр [5-11]. Таке підвищення ефективності роботи адсорбційного фільтра обумовлено трансформацією природних органічних сполук у такі, що легше піддаються біологічній деструкції внаслідок зменшення молекулярної маси, підвищення ступеня їх гідрофільності і, відповідно, розчинності [5-8]. Це призводить до підсилення мікробіологічної активності у товщі адсорбційного фільтра і, як наслідок, до зростання ресурсу роботи фільтра [11]. Незважаючи на широке застосування процесів адсорбції на АВ з метою очищення природних вод і доочищення водопровідної води, питанням оцінки ефективності використання АВ в умовах його довготривалого функціонування у сучасній науковій літературі практично не приділено уваги.

Метою цієї роботи було дослідження ефективності біорегенерації і визначення ресурсу роботи АВ при доочищенні водопровідної води, що пройшла попереднє очищення від природних органічних сполук загальноприйнятими методами (хлорамінування, коагулювання, відстоювання, фільтрування, постхлорування) від залишкових органічних забруднень в умовах тривалого фільтрування води через шар вугілля. За таких умов на АВ розвивається природна біоплівка, що містить бактерії, гриби, водорості та інші мікроорганізми [12]. Біоплівки утворюються на фільтруючому завантаженні навіть після процесів знезаражування води при наявності в ній біогенних елементів [13-17].

Методика експерименту

У даній роботі об'єктом дослідження було активне вугілля, яке тривалий час знаходилося в експлуатації з доочищення дніпровської водопровідної води. Як фільтруюче завантаження було використано активне вугілля марок КАУ, КАУ-ТФ і БАУ. Вугілля марки КАУ – це кісточкове активне вугілля, вугілля марки КАУ-ТФ – кісточкове активне вугілля, імпрегноване фосфатом титану, вугілля марки БАУ – березове активне вугілля. Згідно з даними фірм-виробників всі зразки вугілля мають переважно мезопористу структуру. Придатність активованого вугілля для подальшої роботи у адсорбційних фільтрах зазвичай характеризують за показником йодного числа [18]. Залишкова рівноважна концентрація йодного розчину має бути $\sim 0,02$ н. Вважається, що за такої рівноважної концентрації йод сорбується моношарово (таким чином, контролюється лише загальна питома поверхня $S_{\text{заг}}$). У даній роботі вихідне та відпрацьоване активне вугілля характеризували за показниками його пористої структури. Поряд із визначенням $S_{\text{заг}}$ ми вважали за доцільне оцінити $S_{\text{еф}}$ – ефективну поверхню супермікро- та мезопор, параметри адсорбційного простору яких співрозмірні з величинами молекул природних органічних речовин, V_a – загальний адсорбційний об'єм пор та $V_{\text{мі}}$ – об'єм мікропор АВ.

Параметри пористої структури активного вугілля визначали за ізотермами адсорбції-десорбції азоту при 77 К, вимірними на Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption

System (Quantachrome Corporation). Ізотерми були використані для розрахунку величин загальної $S_{\text{заг.}}$ і ефективної $S_{\text{еф.}}$ площ поверхні АВ, питомого адсорбційного об'єму пор V_a . Всі експерименти проведено у трикратній повторюваності. Структурно-сорбційні характеристики вихідного вугілля наведено у таблиці 1.

Таблиця 1. Структурно-сорбційні характеристики вугілля, яке було завантажено у адсорбційну колону

Марка вугілля	$S_{\text{заг.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{еф.}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_a, \text{ см}^3/\text{г}$
КАУ _{вих.}	1065	630	0,39
КАУ-ТФ _{вих.}	1050	590	0,39
БАУ _{вих.}	900	400	0,34

Установка для проведення експерименту складалася з колони, завантаженої активним вугіллям відповідної марки; висота шару сорбенту складала 100 см, швидкість фільтрування води – 4-5 $\text{м}^3/\text{м}^2\text{год}$. Завантаження фільтра періодично промивали зворотним потоком води. Для фільтрування використовували водопровідну воду, усереднені характеристики якої протягом часу експерименту представлені у таблиці 2.

Таблиця 2. Характеристики якості водопровідної води протягом 2008-2012 рр.

Найменування показника	Коливання величини показника
Мутність (за каоліном), $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,04–0,49
Кольоровість, град	3–20
рН	6,5–7,6
Перманганатна окиснюваність, $\text{мгО}/\text{дм}^3$	3,0–5,0
Азот амонійний, $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,12 – 0,82
Азот нітратний, $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,55 – 2,10
Твердість, $\text{мг-екв}/\text{дм}^3$	3,3–6,2
Залізо (загальне), $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,05–0,3
Загальний органічний вуглець (ЗОВ), $\text{мгС}/\text{дм}^3$	6,4–8,0
Хлороформ, $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,020–0,028
Трихлоретилен, $\text{мг}/\text{дм}^3$	0,013–0,024

Підвищення ступеня регенерації при неповному відновленні властивостей АВ біорегенерацією можна досягти шляхом промивання вугілля розчинниками неорганічної або органічної природи [4]. Але трапляється так, що при майже повному відновленні поверхні і адсорбційного об'єму пор АВ після спонтанної біорегенерації додаткове промивання вугілля різними розчинниками призводить до негативного ефекту внаслідок порушення структури утвореної біоплівки. Сама біоплівка або інокульовані мікроорганізми на поверхні АВ займають не більше 0,5 $\text{м}^2/\text{г}$ і таким чином не впливають на оцінку величини $S_{\text{еф.}}$ в межах похибки експерименту.

Для дослідження зміни структурно-адсорбційних характеристик АВ та можливостей спонтанної та елюентної регенерації сорбенту з колони були відібрані зразки вугілля, які висушували до постійної маси при $+105^\circ\text{C}$. У залежності від мети експерименту використовували необроблені зразки вугілля або промивали їх дистильованою водою та розчином гідроксиду натрію. З кожної колони зразки було відібрано на висоті 1 см (верх) та 100 см (низ).

Результати та їх обговорення

Дані щодо спонтанної біорегенерації активного вугілля з нативною біоплівкою, яка сформувалася у процесі тривалого фільтрування водопровідної води, наведено у таблиці 3.

Таблиця 3. Зміна структурно-адсорбційних характеристик АВ внаслідок спонтанної біорегенерації АВ

Марка вугілля та місце відбору зразка	$S_{\text{заг.}}$		$S_{\text{еф.}}$		V_a	
	м ² /г	% від вихідної	м ² /г	% від вихідної	см ³ /г	% від вихідного
КАУ верх	651	61,1	535	84,9	0,23	59,0
КАУ низ	825	77,5	605	96,0	0,34	87,2
КАУ-ТФ верх	680	64,8	409	69,3	0,25	64,1
КАУ-ТФ низ	870	82,9	574	97,3	0,33	84,6
БАУ верх	559	62,1	338	84,5	0,22	64,7
БАУ низ	703	78,1	393	98,2	0,27	79,4

З табл.3 видно, що періодичне промивання водою шару активованого вугілля у колоні призводить до підтримання високого ступеня спонтанної регенерації АВ. Причому чітко просліджується залежність ступеня регенерації від висоти шару вугілля у колоні: у верхніх шарах усіх досліджуваних вугіль величини відновлення характеристик, що описують спонтанну регенерацію, менші, ніж такі самі величини для нижніх шарів. Фактично це підтверджує вплив часу контакту АВ з розчином, що фільтрується, на зміну структурно-адсорбційних характеристик сорбенту. При фільтруванні водопровідної води крізь шар вугілля час контакту розчину з сорбентом складав 7-10 хв, що вважається достатнім для протікання біологічних процесів на поверхні часточок АВ. Ще однією з причин, що викликає відмінність регенерації верхнього і нижнього шарів вугільної колоні, є, можливо, ефект хроматографічного розподілення суміші органічних речовин по висоті колоні. У верхніх шарах адсорбента сорбуються речовини з більш високим значенням зміни величини вільної енергії адсорбції ($-\Delta G_a^0$). Це, як показано у [19], призводить до зниження ефективності біодеструкції адсорбованих речовин порівняно зі сполуками з меншою зміною ($-\Delta G_a^0$).

За даних умов проведення експерименту найкраще відновлюється поверхня супермікро- та мезопор, що видно з наведених у табл.3 даних: $S_{\text{еф.}}$ верхнього шару використаних АВ звільняється на 69,3-84,9 %, тоді як відновлення цієї величини для нижнього шару досягає 96,0-98,2 %. Цей факт ще раз підтверджує, що для вилучення природних органічних речовин найкраще застосовувати мезопористе активне вугілля.

Схожа залежність спостерігається для величин загальної питомої поверхні, тільки ступінь відновлення цих значень менший порівняно з $S_{\text{еф.}}$ і коливається в межах 61,1-64,8 % та 77,5-82,9 % для верхнього і нижнього шарів вугілля відповідно. Під час спонтанної біорегенерації АВ загальний адсорбційний об'єм також звільняється гірше, ніж $S_{\text{еф.}}$ (табл.3). Очевидно це пов'язано з необоротним заповненням мікропор АВ вихідними забруднюючими домішками води та продуктами метаболізму мікроорганізмів внаслідок того, що енергія адсорбції у мікропорах є значно вищою, ніж у супермікро- та мезопорах.

Результати промивання зразків АВ, які були вибрані з верхнього та нижнього шарів адсорбційної колоні після тривалого фільтрування водопровідної води, дистильованою водою та розчином гідроксиду натрію представлені в таблицях 4-5.

З табл.4-5 видно, промивання зразків вугілля водою та розчином гідроксиду натрію у статичних умовах додатково до промивання його в умовах динамічного фільтрування у багатьох випадках призводить до небажаних результатів і, як наслідок, до зменшення величин $S_{\text{заг.}}$, $S_{\text{еф.}}$ та V_a . Це можна, очевидно, пояснити порушенням динамічної рівноваги у

системі активоване вугілля – водний розчин при застосуванні додаткового промивання водою. У результаті цих операцій частина продуктів десорбції знову сорбується вугіллям до тих пір, поки не буде досягнуто нової динамічної рівноваги. Негативний ефект промивання АВ розчином гідроксиду натрію є особливо помітним для верхніх шарів досліджуваного вугілля.

Таблиця 4. Зміна структурно-адсорбційних характеристик АВ після промивання дистильованою водою

Марка вугілля та місце відбору зразка	S _{заг.}		S _{еф.}		V _а	
	м ² /Г	% від вихідної	м ² /Г	% від вихідної	см ³ /Г	% від вихідного
КАУ верх	422	39,6	375	59,5	0,16	41,0
КАУ низ	765	71,8	532	84,4	0,25	64,1
КАУ-ТФ верх	690	65,7	363	61,5	0,26	66,7
КАУ-ТФ низ	851	81,0	525	89,0	0,31	79,5
БАУ верх	550	61,1	279	69,7	0,21	61,8
БАУ низ	724	80,4	330	82,5	0,26	76,5

Таблиця 5. Зміна структурно-адсорбційних характеристик АВ після промивання розчином гідроксиду натрію

Марка вугілля та місце відбору зразка	S _{заг.}		S _{еф.}		V _а	
	м ² /Г	% від вихідної	м ² /Г	% від вихідної	см ³ /Г	% від вихідного
КАУ верх	205	19,2	377	59,8	0,07	18,0
КАУ низ	874	82,1	594	94,3	0,34	87,2
КАУ-ТФ верх	421	40,1	250	42,4	0,16	41,0
КАУ-ТФ низ	913	86,9	540	91,5	0,35	89,7
БАУ верх	265	29,4	127	31,7	0,10	29,4
БАУ низ	732	81,3	395	98,7	0,27	79,4

Порівняння роботи фільтрів з АВ при фільтруванні неозонованої та озонованої водопровідної води проведено за умов однакового навантаження на активоване вугілля за органічною речовиною. Озонування води проводили дозами озону, які складали 0,7-1,0 мгО₃/мг ЗОВ. Обробка води озоном за таких умов призводить тільки до трансформації молекул органічних речовин, які знаходяться у даному розчині, але не викликає кількісного зменшення величини загального органічного вуглецю. У таблиці 6 наведено дані, що характеризують зміни параметрів верхнього шару активованого вугілля КАУ, крізь яке фільтрували озоновану водопровідну воду, в результаті спонтанної регенерації та обробки зразків АВ водою і розчином гідроксиду натрію. Аналогічні параметри для нижніх шарів вугілля не розглядали, оскільки вони практично не відрізнялись від показників вихідних АВ.

Таблиця 6. Зміна структурно-адсорбційних характеристик АВ після фільтрування озонованої води

Спосіб обробки зразка	$S_{\text{заг.}}$		$S_{\text{еф.}}$		V_a	
	$\text{м}^2/\text{г}$	% від вихідної	$\text{м}^2/\text{г}$	% від вихідної	$\text{см}^3/\text{г}$	% від вихідного
КАУ-О, біорегенерація	954	89,6	622	98,7	0,35	89,7
КАУ-О, обробка H_2O	867	81,4	525	83,3	0,32	82,0
КАУ-О, обробка NaOH	930	87,3	627	99,5	0,34	87,2

З табл.6 видно, що спонтанна біорегенерація за умов фільтрування озонованої водопровідної води через вугілля майже повністю відновлює структурно-адсорбційні характеристики АВ. На відміну від значень природної біорегенерації після фільтрування неозонованої води (табл.3) у верхньому шарі АВ залишаються вільними 89,6 % $S_{\text{заг.}}$, 98,7% $S_{\text{еф.}}$ та 89,7 % V_a . Це обумовлено розглянутими вище чинниками, які зумовлюють більш ефективне функціонування АВ при фільтруванні озонованих розчинів, що в кінцевому результаті дозволяє значно подовжити тривалість роботи адсорбційного фільтра.

Обробка зразків вугілля дистильованою водою призводить до незначного погіршення характеристик вугілля, що викликано, очевидно, порушенням встановленої рівноваги між поверхнею АВ та утвореною на ній біоплівкою (табл.5). Навпаки, промивання зразків вугілля розчином гідроксиду натрію практично не впливає на величини $S_{\text{заг.}}$, $S_{\text{еф.}}$ та V_a , які було досягнуто при спонтанній біорегенерації. Це свідчить про те, що у процесі спонтанної біорегенерації АВ після фільтрування озонованої води утворюються продукти метаболізму, які гірше розчиняються у лужному середовищі, ніж у воді. Крім того, відкритим залишається питання щодо вивільнення об'єму мікропор при перебігу спонтанної та елюентної регенерації при фільтруванні озонованої і неозонованої води.

Тому представляє інтерес розглянути можливість звільнення адсорбційного об'єму мікропор $V_{\text{мі}}$ використаних сорбентів після тривалого фільтрування водопровідної води. Адже, контролюючи якість води та ступінь відпрацювання активованого вугілля у технологічних схемах очищення води, на цей показник звертають мало уваги. Тоді як відомо [4], що у випадку біорегенерації вугілля після пропускання у динамічних умовах розчинів поверхнево-активних речовин мікропористий простір сорбенту практично не вивільняється при обробці жодним із застосованих реагентів (вода, розчини гідроксиду натрію, сірчаної та соляної кислот, етанол, хлороформ тощо). Очевидно, тут велику роль відіграють специфічні сили, які діють у вузьких мікропорах.

У даній роботі спостерігали звільнення $V_{\text{мі}}$ у різній мірі для всіх відібраних зразків вугілля. Показано, що питомий об'єм мікропор найкраще залучається до процесу спонтанної біорегенерації при фільтруванні озонованої водопровідної води крізь шар активованого вугілля КАУ. Величина питомого об'єму мікропор невідпрацьованого вугілля складає $0,12 \text{ см}^3/\text{г}$, тоді як $V_{\text{мі}}$ верхнього шару АВ в результаті мимовільної регенерації становить $0,10 \text{ см}^3/\text{г}$ (це більше 83 % від початкового значення). Обробка зразка дистильованою водою не призводить до помітних змін значення $V_{\text{мі}}$. Внаслідок промивання зразка АВ розчином гідроксиду натрію величина $V_{\text{мі}}$ дещо підвищується і становить $0,11 \text{ см}^3/\text{г}$ (майже 92 % від початкового значення).

Зовсім інша картина спостерігається після фільтрування неозонованої води крізь шар вугілля КАУ. У результаті спонтанної біорегенерації мікропористий простір верхнього шару активованого вугілля практично не звільняється і складає лише $0,02 \text{ см}^3/\text{г}$ (це всього 17 % від вихідної величини). Обробка зразків дистильованою водою або розчином гідроксиду натрію

взагалі призводить до зменшення величини V_{mi} у відношенні до мимовільної біорегенерації, що викликає практично повне виключення мікропористого простору АВ з процесу біофільтрування. Очевидно, це також пов'язано з порушення динамічної рівноваги у системі "поверхня вугілля – нативна біоплівка" внаслідок додаткової обробки АВ неорганічним розчинником.

Загальною залежністю при протіканні спонтанної біорегенерації на активних вугіллях КАУ, КАУ-ТФ та БАУ є те, що мікропористий простір цих сорбентів краще вивільняється у нижньому шарі завантаження при обробці АВ розчином гідроксиду натрію. Можливо, це свідчить про накопичення у мікропористому просторі речовин, які краще розчиняються у лугах і за хімічною природою схожі на природні органічні сполуки або продукти їх деструкції.

Враховуючи все сказане вище, слід зауважити, що у доповнення до спонтанної біорегенерації активованого вугілля, викликаной процесом життєдіяльності мікроорганізмів біоплівки, та періодичного промивання шару сорбенту зворотним потоком води є доцільною обробка АВ розчином лугу для вивільнення їх пористого простору.

Висновки

Внаслідок тривалого фільтрування водопровідної води крізь колону з активованим вугіллям на поверхні останнього утворюється нативна біоплівка, яка є одним з головних чинників протікання спонтанної регенерації АВ. Показано, що за даних умов проведення досліджень найкраще відновлюється поверхня супермікро- та мезопор для всіх використаних АВ, тим самим підтверджуючи, що для вилучення природних органічних речовин найкраще застосовувати мезопористе активне вугілля.

Результати проведення регенерації АВ залежать від хімічної природи продуктів метаболізму мікроорганізмів, що в свою чергу визначається складом органічних речовин, які подаються на активоване вугілля разом з водою. Велику роль при цьому відіграє розчинність метаболітів у неорганічних та органічних розчинниках.

На додаток до спонтанної біорегенерації активованого вугілля та періодичного промивання шару сорбенту зворотним потоком води доцільно проводити обробку АВ розчином лугу для вивільнення мікропористого простору.

При протіканні спонтанної біорегенерації активованого вугілля після фільтрування озонованої водопровідної води майже повністю відновлюються структурно-адсорбційні характеристики АВ на відміну від пропускання неозонованої води. Ефективність цього процесу досягається у результаті трансформації органічних речовин водопровідної води у більш біодоступну форму, що полегшує функціонування біоплівки. Цей прийом дозволяє значно подовжити тривалість роботи адсорбційного фільтра.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФИЛЬТРАХ ПО ДООЧИСТКЕ ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ

Л.А. Савчина

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, г.Киев
e-mail: savchyna.l@gmail.com

Для извлечения природных органических веществ из воды наилучшим сорбентом является активированный уголь преимущественно мезопористой структуры. В работе оценены структурно-адсорбционные характеристики мезопористых углей КАУ, КАУ-ТФ и БАУ, которые в течение длительного времени (более трех лет) использовались в

адсорбционных фильтрах по доочистке водопроводной воды. Показано, что на поверхности активированного угля происходит спонтанная биорегенерация, которая вызвана образованием биопленки при фильтровании воды в нестерильных условиях. В результате этого процесса восстанавливаются адсорбционные параметры углей, а именно: доля незанятой общей удельной поверхности АУ составляет 61,1-82,9 % от начальной величины, доля незанятого общего адсорбционного объема пор – 59,0-87,2 %, тогда как величина незанятой эффективной поверхности супермикро- и мезопор может достигать 69,3-98,2%. Обработка образцов углей раствором гидроксида натрия приводит к частичному освобождению адсорбционного объема микропор, особенно в нижних по ходу воды слоях угольной загрузки. Спонтанная биорегенерация активированного угля при фильтровании озонированной водопроводной воды протекает более эффективно по сравнению с биорегенерацией при фильтровании неозонированной воды в условиях одинаковой нагрузки на АУ по органическому веществу. Повышение эффективности спонтанной биорегенерации после фильтрования предварительно озонированной водопроводной воды обусловлено трансформацией молекул органических веществ в форму, которая более доступна для функционирования нативной биопленки.

Ключевые слова: активированный уголь, биорегенерация, водопроводная вода, нативная биопленка, элюентная регенерация.

EFFICIENCY OF ACTIVATED CARBON REGENERATION AFTER THE LONG-TERM EXPLOITATION IN FILTERS FOR TAP WATER POST-TREATMENT

L. Savchyna

Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry (National Academy of Sciences of Ukraine),
Kyiv, Ukraine

e-mail: savchyna.l@gmail.com

Predominately mesoporous structured activated carbon is the best sorbent for the natural organic matter extraction from water. Mesoporous activated carbons KAU, KAU-TF and BAU were used in the adsorption filters for tap water post-treatment for a long time (more than three years). Structural-adsorptive characteristics of these carbons were estimated in the paper. The spontaneous bioregeneration takes place on the activated carbon surface. It is caused by the biofilm formation during water filtration in non-sterile conditions. As a result of this process active carbon adsorption parameters are restored, namely the part of the AC unoccupied total specific surface area is 61,1-82,9 % of the initial value, the part of the unoccupied total adsorption pore volume is 59,0-87,2 %, whereas the value of unoccupied effective supermicro- and mesopores surface can be up to 69,3-98,2%. Active carbon samples treatment with sodium hydroxide leads to a partial release of the micropores adsorption volume especially in the lower carbon bed layers by water passing. Spontaneous activated carbon bioregeneration under filtration of ozonated tap water runs more efficiently than bioregeneration after a non-ozonated water filtration under the same organic matter load on the AC. Efficiency improving of spontaneous bioregeneration after a pre-ozonated tap water filtration is caused by the transformation of organic substances molecules into a form that is more accessible to the functioning of native biofilm.

Keywords: active carbon, bioregeneration, tap water, native biofilm, eluent regeneration.

References:

1. Escobar I.C., Randall A.A. Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon: complementary measurements. *Water Res.*, 2001, 35, pp. 4444-4454. doi: 10.1016/S0043-1354(01)00173-7

2. Velten S., Boller M., Köster O. Development of biomass in a drinking water granular active carbon (GAC) filter. *Water Res.*, 2011, 45, pp. 6347-6354. doi: 10.1016/j.watres.2011.09.017.
3. Barker D.J., Stuckey D.C. A review of soluble microbial products (SMP) in wastewater treatment systems. *Water Res.*, 1999, 33, pp. 3063- 3082. doi: 10.1016/S0043-1354(99)00022-6
4. Klimenko N.A., Savchyna L.A., Sidorenko Yu.V., Vruble T.L. Specific features of combined bioregeneration of activated carbon under dynamic conditions. *J. of Water Chem. and Technol.*, 2005, 27, no. 5, P. 44-53.
5. Matilainen A., Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*, 2010, 80, pp. 351-365. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067
6. Winn-Jung Huang, Guor-Cheng Fang, Chun-Chen Wang The determination and fate of disinfection by-products from ozonation of polluted raw water. *Science of the Total Environment.*, 2005, 345, pp. 261-272. doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.10.019.
7. Leenheer J.A., Rostad C.E., Gates P.M. Molecular resolution and fragmentation of fulvic acid by electrospray ionization/multistage tandem mass spectroscopy. *Chem.*, 2001, 73, no. 1, pp. 1461-1471. doi: 10.1021/ac0012593
8. Velten S., Knappe D.R.U., Traber J. Characterization of natural organic matter adsorption in granular activated carbon adsorbers. *Water Res.*, 2011, 45, pp. 3951-3959. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.047.
9. Chiang P.C., Chang E.E., Liang C.H. NOM characteristics and treatabilities of ozonation process. *Chemosphere*, 2002, 46, pp. 929-936. doi: 10.1016/S0045-6535(01)00181-3
10. Kim W.H., Nishijima W., Shoto E., Okada M. Competitive removal of biodegradable dissolved organics carbon in ozonation -biological activated carbon. *Water Sci. Technol.*, 1997, 35, pp. 147-153. doi: 10.1016/S0273-1223(97)00125-X.
11. Magic Knezev A., Van der Kooij D. Optimization and significance of ATP analysis for measuring active biomass in granular activated carbon filters used in water treatment. *Water Res.*, 2004, 38, pp. 3971-3979. doi: 10.1016/j.watres.2004.06.017.
12. Emtiazi F., Schwartz T., Marten S.M. Investigation of natural biofilms formed during the production of drinking water from surface water embankment filtration. *Water Res.*, 2004, 38, pp. 1197-1206. doi: 10.1016/j.watres.2003.10.056.
13. Långmark J., Storey M.V., Ashbolt N.I., Stenström T.A. Artificial groundwater treatment: biofilm activity and organic carbon removal performance. *Water Res.*, 2004, 38, pp. 740-748. doi: 10.1016/j.watres.2003.10.021.
14. Hozalski R.M., Goel S., Bouwer E. TOC removal in biological filters. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1995, 87, no. 12, pp. 40-45.
15. Rittmann B.E., Achieving V.L. Biologically stable drinking water. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1984, 76, no. 10, pp. 106-110.
16. Van der Kooij D., Visser A., Hijnen W.A.M. Determining the concentration of easily assimilable organic carbon in drinking water. *J. Amer. Water Works Assoc.*, 1982, 74, no. 10, pp. 540-543.
17. Maki J.S., LaCroix S.J., Hopkins B.S, Staley I.T. Recovery and diversity of heterotrophic bacteria from chlorinated drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.*, 1986, 51, no. 5, pp. 1047-1055.
18. DIN 53241-1. Determination of iodine value, Part 1: Methods using Wijs solution, Deutsches Institut Fur Normung E.V., 1995, 5 p.
19. Klymenko N., Winter-Nielsen M., Smolin S. Role of the Physico-Chemical Factors in the Purification Process of Water from Surface-Active Matter by Biosorption. *Water Res*, 2002, 36, P. 5132-5140. doi: S0043-1354(02)00278-6