

(13) 脱窒工程における生物活性炭の吸着および生物再生 Adsorption and Bioregeneration of BAC using Denitrification Process

金 徳鎮* 宮原高志* 野池達也*

Duk-Jin KIM* Takashi MIYAHARA* Tatsuya NOIKE*

Abstract; The adsorption and bioregeneration of biological activated carbon (BAC) were investigated using denitrifying fluidized bed reactors. Laboratory scale column packed with granular activated carbon (GAC) and artificial light aggregate (ALA) were fed with nitrate and saccharose in various modes. Saccharose was fed as a single carbon source and hydrogen donor for denitrifying bacteria. The empty bed contact time (EBCT) of the continuous feed experiments was 40 minutes. Adsorption capacity for BAC were 73.7 to 71.6% of that for GAC, and adsorption rate for BAC was 30.4% of that for GAC. The amount of bioregeneration for BAC was higher than that of desorption calculated from adsorption isotherm. The adsorption isotherm is not as same as desorption isotherm if the bulk concentration is lower than 30mg/L.

Key Words ; BAC, denitrification, adsorption, desorption, bioregeneration

1 はじめに

生物学的脱窒素法は、硝化工程と脱窒工程から構成されており¹⁾、脱窒工程では、脱窒細菌によって NO_2^- 及び NO_3^- が N_2 （一部は N_2O ガス）まで還元される。このとき水素供与体として主に有機物が利用される。従って、有機物は脱窒反応を支配する因子として最も重要であり、特に有機炭素と窒素の比率、C/N比は脱窒効率を決定する重要な因子である^{2) 3)}。理想的な有機物の供給方法としては、排水あるいは水源中の有機物を水素供与体として最大限に利用し、不足した有機物を外部から加えて最適C/N比を制御するべきであるが、実際にはそのC/N比が連続的に変動するため、投入有機物量を制御することは困難である。

生物活性炭流動床法は活性炭の吸着性と微生物の分解特性を組み合わせた水処理方法であり、上水、下水等様々な水処理への適用⁴⁾⁶⁾やモデル化⁷⁾が試みられてきている。この方法では活性炭表面に付着した微生物による活性炭へ吸着した有機物の分解作用を利用することで、活性炭の吸着能は長く維持される⁸⁾。生物活性炭における吸着能の持続期間の増大は、流入負荷変動に対する緩衝機能を持続することになり、安定した生物処理を可能にする。近年、上水水源や地下水等の脱窒細菌の利用可能な水素供与体が少なく硝酸汚染されているものを脱窒処理するためのC/N比の最適制御に対してこの生物活性炭流動床法の緩衝機能の有効利用の可能性について報告された⁹⁾。

本研究は、硝酸汚染されたC/N比の変動する水を生物活性炭流動床法を用いることによって簡易的に処理するために重要な、生物活性炭の吸着及び生物再生機構について検討を行ったものである。

2 実験方法

Fig.1に実験全体の流れを示した。

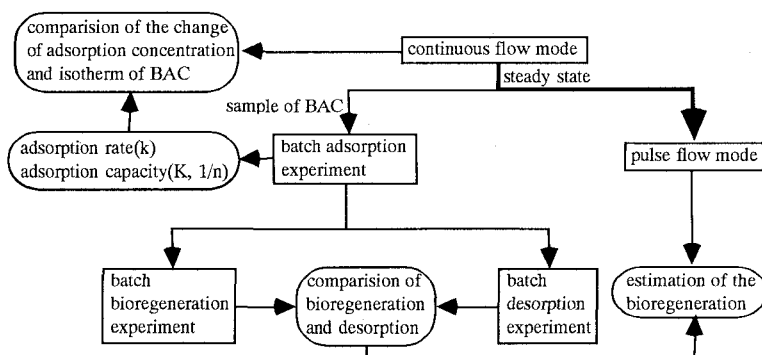


Fig.1 experimental flow

*東北大学工学部土木工学科 (Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Tohoku University)

2.1 連続流入実験および不連続流入実験

連続流入実験では、反応槽は、EBCT(Empty Bed Contact Time)が40分、流入COD/NO₃-N比は7.06で実験を行った。実験装置は内径5cm、高さ100cmの透明アクリル管に活性炭を高さ20cmまで充填した。充填量は185gであった。循環ポンプを用いて流動させた。初期膨脹比は2に設定し、人工下水はサッカロースと窒素および無機塩を分けて定量ポンプで反応槽底部から流入させた。連続流入実験では、予めTable1に示した人工下水中で吸着させた活性炭(164mgCOD/gGAC)を用いた。定常状態は処理効率の安定、浮遊性及び付着性微生物量の安定で判断した。

不連続流入実験では、人工下水の硝酸性窒素及び無機塩は同一濃度を連続的に流入させたが、サッカロースは高濃度、9055mg/Lを1日に1回(20分間)の不連続流入方法で添加してCOD/Nを変動させた。不連続流入実験の人工下水組成はTable2に示す。1サイクル全体の平均COD/Nは7.06であるように流入COD濃度を制御した。不連続流入実験は連続流入実験が定常状態に達した後、生物活性炭の一部分を取り出して不連続流入実験装置に充填して実験を行った。実験装置は内径3cm、高さ40cmのアクリル管に活性炭を高さ5cmまで充填した。その他の条件は連続流入実験と同一にした。

実験は48時間蒸留水に浸水させた後、105℃で24時間乾燥させた平均粒径1mmの粒状活性炭F-400(カルゴン社製)を用いて行った。人工下水のpHは7.0~7.2に調整した。種汚泥は仙台市広瀬川浄化センターの第二嫌気槽の汚泥を人工下水で約1か月間馴養したものをを用いた。

Table1 Composition of artificial wastewater (continuous flow mode)

Constituent	mg / l
Saccharose	125.76
KH ₂ PO ₄	6.58
KNO ₃	144.4
MgSO ₄ · 7H ₂ O	11.25
CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.00
CaCl ₂ · 2H ₂ O	10.00
FeCl ₂ · nH ₂ O	0.35
MnSO ₄ · 4H ₂ O	0.04

Table2 Composition of artificial wastewater (pulse flow mode)

Constituent	mg / l
KH ₂ PO ₄	6.58
KNO ₃	144.4
MgSO ₄ · 7H ₂ O	11.25
CuSO ₄ · 5H ₂ O	1.00
CaCl ₂ · 2H ₂ O	10.00
FeCl ₂ · nH ₂ O	0.35
MnSO ₄ · 4H ₂ O	0.04

2.2 回分吸・脱着実験および生物再生実験

回分吸着実験は、安定状態になった連続流入実験の反応槽の生物活性炭約5gを生物膜が脱離しないように取り出し、オートクレーブで滅菌して直径1cm、高さ20cmのガラス管に充填した。滅菌したサッカロース溶液(1000mg/L)1Lを、定量ポンプを用いてガラス管の下からEBCT=0.5分で流入させ、この溶液を循環しながら溶液のサッカロース濃度の経時変化を測定した。活性炭の充填量を変化させそれぞれ約200時間吸着実験を行った。

回分脱着実験は、物理的脱着実験と微生物の分解力を加えた生物脱着(以下生物再生)実験を区別して行った。物理的脱着実験は回分吸着実験に用いた生物活性炭を回分吸着装置と同一装置に充填し、滅菌した蒸留水を1L循環しながら平衡状態に達するまで脱着を行った。平衡状態に達した後、脱着液を全部引き抜き、新しい蒸留水を用いて同じ方法で10回繰り返して脱着を行い、それぞれの平衡状態のサッカロース濃度を測定して脱着等温線を求めた。吸着量は最初の吸着量から脱着量を引いて求めた。生物再生実験は、回分吸着実験に用いられた生物活性炭を回分吸着実験と同一装置に充填し、硝酸性窒素及び反応槽からの微生物を添加した溶液1Lを循環しながら実験を行った。24時間後、反応槽の酸化態窒素及びサッカロース濃度を測定して生物活性炭からの有機物の生物再生量を計算した。サッカロースの生物再生量は式(1)の化学量論式を用いて除去された酸化態窒素量および溶存酸素量から求めた。

2.3 不連続流入実験における吸着量の変動の推定方法

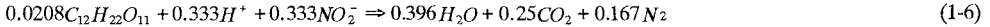
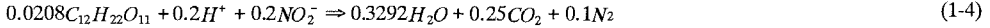
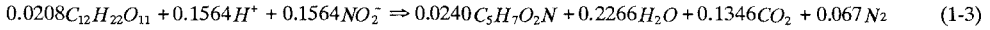
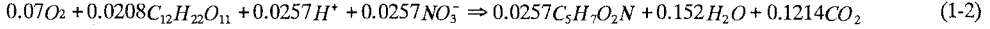
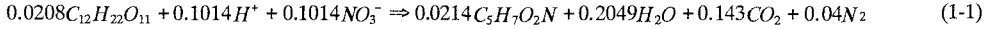
吸着量は、1サイクル当りの流入COD量から脱窒、脱酸素に用いられたCOD量及び流出COD量を減じて求めた。

$$Cd = \frac{2.545(NO_3 - N) + 1.526(NO_2 - N) + 0.89(DO)}{[2.475(NO_3 - N) + 1.724(NO_2 - N) + 2.29(DO)]} \quad (1)$$

脱窒および脱酸素に用いられた
サッカロース濃度

脱窒および脱酸素の場合、生体に用いられた
サッカロース濃度

ここで脱窒、脱酸素に用いられたCOD量は(1)式から算出した。式(1)は生体合成を考慮した硝酸性窒素の脱窒反応式(1-1)、脱酸素反応式(1-2)および亜硝酸性窒素の脱窒反応式(1-3)と生体合成を考慮しない場合の硝酸性窒素の脱窒反応式(1-4)、脱酸素反応式(1-5)および亜硝酸性窒素の脱窒反応式(1-6)から求めた。ここで式(1-1),(1-2),(1-3)(1-4)(1-5)(1-6)は酸化還元反応のhalf reaction 反応式¹¹⁾から求めた。ここで Cd; 必要なサッカロース濃度 (mg/l)、NO₃-N; 除去されたNO₃-N濃度 (mg/l)、NO₂-N; 除去されたNO₂-N濃度 (mg/l)、DO; 除去された溶存酸素濃度 (mg/l)である。



Sison⁹⁾ はサッカロースを有機炭素源として用いた結果、C/Nによって増殖係数Yは異なり、C/Nが1.5、2.0、2.5の場合、増殖係数は各々、0.40、0.47、0.55であったと報告した。本研究の場合、平均C/Nは2.65であり、溶存酸素による炭素消費量を除くと、平均C/N比は2.11であり、硝酸のみによる増殖係数Yは約0.49と算出される。

2.4 吸着量及び付着性微生物量の測定

付着菌体量は活性炭1g当りの蛋白質量として表した。生物活性炭1g当りのサッカロースの吸着量は次のように計算した。生物活性炭1g当りのサッカロース吸着量=(生物活性炭1g当りの総炭水化物量)-(生物活性炭1g当りの蛋白質量×炭水化物/蛋白質比)。計算に用いた炭水化物/蛋白質比は各測定時間における浮遊菌体に対する値を用いた。炭水化物/蛋白質比の変化はFig.2に示した。

2.5 分析方法

NO₃-NおよびNO₂-Nは下水試験法、CODcrはStandard Methodsに従った。蛋白質および炭水化物(サッカロース)はそれぞれLowry法およびアンスロンー硫酸法で測定した。

3 実験結果および考察

3.1 連続流入実験における処理性能の経日変化

Fig.2は連続流入実験反応槽の処理特性の経日変化を示した。処理水の硝酸性窒素及び亜硝酸性窒素は共に4日目から除去率が安定し、ほぼ98.5%の処理率を維持した。COD及びサッカロースにおいても4日目から除去率は安定しており、各々93%、99%に達した。しかし処理性能が安定になった後も付着性及び浮遊性微生物濃度は徐々に増加した。これらの微生物濃度は約40日目になってそれぞれ8mgprotein/gGAC、30mgprotein/Lで安定した。これらの結果から、反応槽は40日目から安定状態になったと判断した。

3.2 生物活性炭における吸着能及び吸着速度

回分吸着実験の結果から生物活性炭の吸着速度及び吸着能を求めた。吸着反応は吸着濃度と平衡吸着濃度の差に対して1次反応であると仮定すれば¹²⁾、(2)式のような1次反応式で表現できる。(2)式を積分し、整理すると式(3)

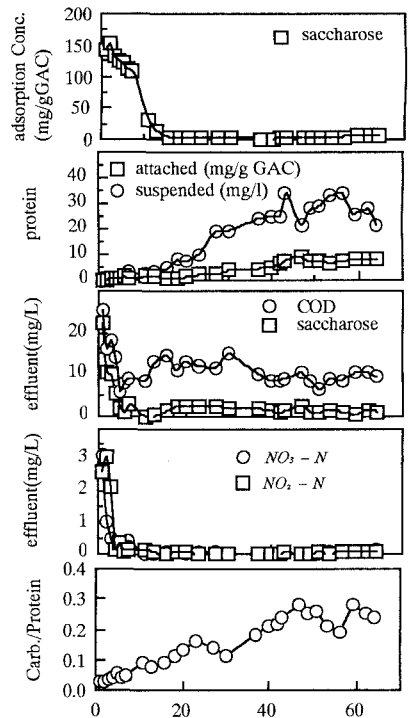


Fig.2 denitrification characteristics on continuous flow mode

になる。

$$V \left[\frac{dC_t}{dt} \right] = -kW[C_t - C^*] \quad (2)$$

$$C_t = [C_s - C^*] e^{-kW/V} + C^* \quad (3)$$

ここで、 V = 反応液体積 (L)、 W = 活性炭重量 (g)、 k = 吸着速度定数 (L/g・hr)、 C^* = 平衡濃度 (mg/L)、 C_t = 時間 t のバルクの濃度 (mg/L)、 C_0 = バルクの初期濃度 (mg/L)、 t = 経過時間(hr)である。(3)式を用いて回分吸着実験の結果から吸着速度を求め、Fig3-(a)に示した。また、生物活性炭及び新活性炭のFreundlich等温吸着線をFig.3-(b)に示した。この結果から活性炭に比べて生物活性炭の吸着能は、73.7-71.6% (同一平衡濃度を基準、バルク濃度範囲；10~1000mg/L)、吸着速度は、活性炭の30.4%となった。これはKindzierskiら¹²⁾の結果とほぼ同じ傾向を示しており、活性炭における生物膜の形成は吸着能及び吸着速度の低下を起こした。その原因としては、1) 生物膜形成による吸着座の減少、2) 細孔の微生物付着による有効拡散速度の低下、3) 生物膜形成による濃度勾配の減少などが考えられる。

3.3 生物活性炭における物理的脱着と生物再生との関係

Fig.4は生物活性炭の物理的脱着と生物再生との関係を示した。生物活性炭における物理的脱着はバルクの濃度が高濃度の場合は吸着等温線に従い脱着が起こっているが、バルク濃度が30mg/L以下になると吸着等温式から大きくはずれ平衡濃度が低くなるほど非可逆反応の傾向が大きくなった。この傾向は活性炭と比較してより顕著である。しかし、同一バルク濃度にも関わらず生物活性炭の生物再生量は物理的脱着量および脱着反応が完全可逆反応であると仮定して3.2の吸着実験から得られた理論脱着量を大きく上回っていることが明らかになった。

3.4 連続流入実験における等温吸着式と吸着量の変動との関係

Fig.5に連続流入実験におけるサッカロース吸着量と3.2で求めた生物活性炭の等温吸着式から算出された平衡吸着濃度との関係を示した。実験初期から12日目まで(領域Ⅰ)は吸着濃度が平衡吸着濃度より高く、吸着量の減少速度(以下生物再生速度)が高かった。しかし、12日目から(領域Ⅱ)は吸着濃度が平衡吸着濃度より低いにも関わらず生物再生が続き、吸着量は10mg/gGAC以下で維持された。

Jongeらは生物再生は濃度勾配による物理的な脱着が先行されて行われ次に脱着した有機炭素を微生物が分解すると報告している¹³⁾。また、Zhangらも生物再生は濃度勾

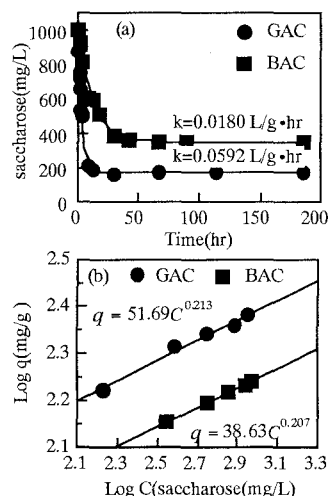


Fig.3 Adsorption rate and isotherm of GAC and BAC

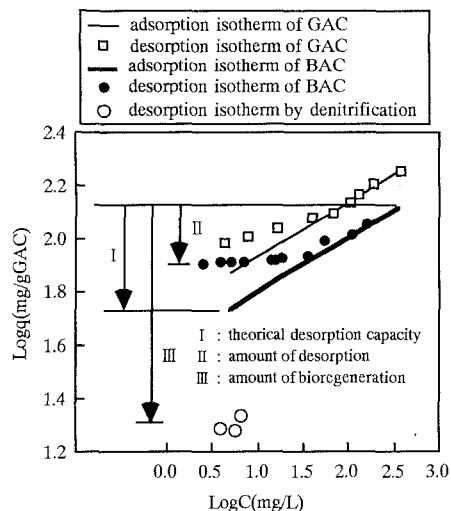


Fig.4 Comparison of desorption and bioregeneration in batch experiment

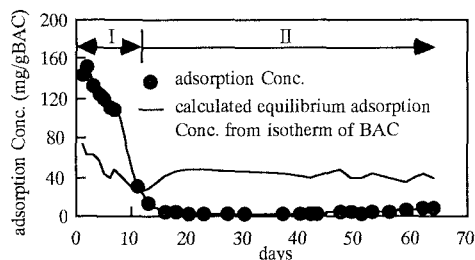


Fig.5 Comparison of adsorption concentration and equilibrium adsorption concentration

配による脱着に起因すると述べ、反応槽が安定状態になってバルクの濃度が一定になり、活性炭の吸着能が喪失されると生物活性炭は生物再生は行わないと報告した⁷⁾。しかしPerrottiらは体外酵素が活性炭に吸着された基質と反応し、その反応副産物が脱着され微生物によって分解されると推定している¹⁴⁾。本研究では、領域Ⅰはバルクと活性炭との濃度勾配により説明できるが、領域Ⅱの現象はこのような簡単な濃度勾配の関係で説明できない部分であり、斎藤ら¹⁰⁾の報告と同じ傾向を示している。

3.5 不連続流入実験における脱窒特性及びCOD収支

Fig.6は担体に活性炭を用いた生物活性炭（BAC）および対照実験として担体に平均粒径0.1mmの非吸着性多孔性軽量骨材を用いて生物膜を同様にして形成させたもの（ALA）を使った不連続流入実験の結果である。活性炭および多孔性軽量骨材の吸着等温式はそれぞれ $q=51.7C^{0.213}$ および $q=2.35C^{0.051}$ であった。生物活性炭の場合は、実験初期に高濃度の有機物を注入することによって流出水濃度は220mg/Lまで上昇するが、150分後は連続脱窒の流出濃度と同じように安定した処理水が得られた。全サイクルにおける吸着量を含めた有機物の除去率は95%に達した。また、窒素の場合は有機炭素の流入が無かったにも関わらず、1200分まではほぼ99.5%の除去率を維持したが、その後除去率が低下し、1440分の脱窒率は94%であり、全サイクルにおける脱窒率は99%を示した。極端なCOD/Nの変動があったにも関わらずSisonら⁹⁾の指摘したように安定した脱窒が可能であった。これらの吸着および生物再生作用を明らかにするため、2.3の計算方法を用いて算出した不連続流入実験におけるCOD収支の経時変化をFig.7に示した。Fig.7は3サイクルの各時間間隔の値の平均値を用いた。また、図中のbulkは反応槽の溶液部分に残存しているサッカロース量を示している。Fig.7から実験初期の0-150分で多孔性軽量骨材の場合は流入有機炭素量の71%、生物活性炭の場合は3%の有機炭素が流出した。また、生物活性炭において高濃度有機炭素の流入期間（0-20分）では、流入有機炭素の大部分が生物活性炭に吸着され、その後、脱窒に用いられた有機炭素は生物活性炭からの脱着された有機炭素であることが明らかになった。生物活性炭では時間の経過とともにバルクのサッカロース濃度は低下しているにも関わらず単位時間当りの脱窒量の低下はほとんど見られなかったが、非吸着性多孔性軽量骨材の場合この差が顕著であり、Fig.6からも明らかなように約200時間以降の脱窒はほとんど行われなかった。このことから非吸着性多孔性軽量骨材を充填した流動床で起きたと考えられるバルクに残存しているサッカロースおよび0～20分の間に流入したサッカロースを菌体が過剰摂取したサッカロースを用いる脱窒だけでは生物活性炭のもつ物理的吸着をも利用した緩衝機能と比較した場合C/Nの変動に対する効果は極めて低いと言える。

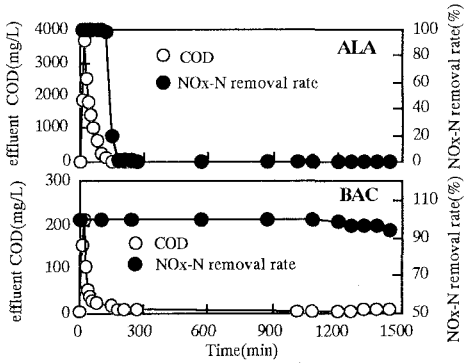


Fig.6 Denitrification characteristics on pulse flow

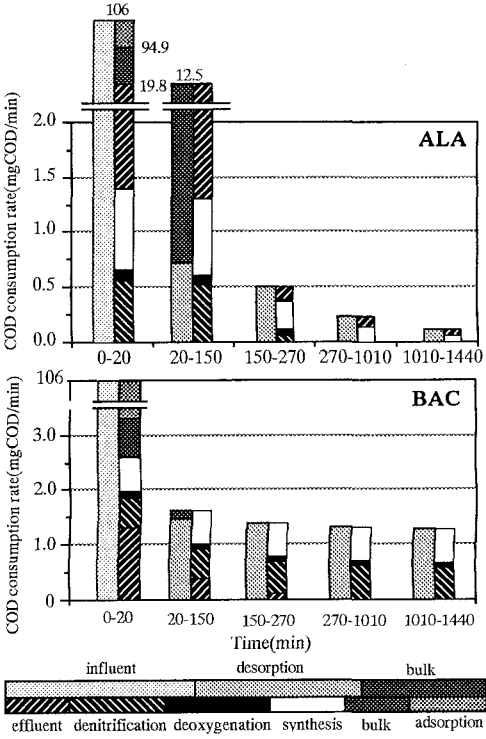


Fig.7 Variation of COD mass-balance with operation time

3.6 生物活性炭の生物再生機構

流動床生物活性炭法は流入水質の変動および環境因子変動に対する生物処理の安定性、また難分解性および毒物質に対する処理能向上など様々な利点を有しており、生物活性炭における吸着能と生物分解能の関係に関する数多くの研究がなされてきた。その中でも長期間の運転にもかかわらず生物活性炭の吸着能が維持されることや一度吸着能が喪失された活性炭の吸着能が微生物により再生することなどが見い出されてきたことから、生物活性炭における生物再生機構に関する研究が精力的に行われてきた。生物再生理論では大きく分けて物理的な濃度勾配による脱着作用による吸着能の再生と微生物の直接および間接的な分解による吸着能の再生が考えられている。

Speitelら¹⁵⁾は放射線同位元素によるトレーサー法で連続実験の生物活性炭反応槽における生物再生を検討した結果、吸着質の生物分解性および吸着能によって生物再生の律速段階が脱着か生物分解かが決められ、ある程度の分解性のPNP(p-nitrophenol)の場合は脱着速度が生物再生の律速段階になり、また、濃度勾配が大きいほど生物再生速度は高くなり、その傾向は吸着性が高い物質(PCP)において顕著に現われたことから最大生物再生速度は脱着速度を超えないと推察した。また、Jongeら¹³⁾は2種類の分末活性炭(powdered activated carbon)および2種類の芳香族化合物に対する脱着性が生物再生に及ぼす影響を検討した結果、生物再生は物理的な脱着が優先され次に脱着された基質を微生物が分解すると報告した。それに対してDodrevskiら¹⁶⁾は活性炭の細孔の大きさと微生物の大きさとの関係から吸着された基質と微生物が直接接触することによる生物再生は不可能であり、主に細胞外酵素によって分解されることで生物再生が行われると推察した。同様にPerrottiら¹⁴⁾も細胞外酵素による生物再生を主張した。

本研究では、連続実験において生物活性炭の吸着濃度が平衡吸着濃度より低いにも関わらず生物再生が起こること、生物再生による脱着量は濃度勾配による物理的な脱着量よりはるかに大きいこと、不連続実験において時間の経過とともにバルクのサッカロース濃度は低下しているにも関わらず単位時間当りの脱着量の低下はほとんど見られない等の結果が得られており、これらは、バルクの濃度関係を主体とした濃度勾配による脱着現象が全体の脱着速度を制限するという仮説が成り立たないことを意味しているが、連続実験の初期のサッカロースの吸着量の急激な減少はバルクと生物活性炭の濃度勾配による生物再生も場合によっては起こりうるとことを示している。

一般に生物活性炭で処理対象としている有機物は難分解性物質であるが、本研究で脱窒細菌の水素供与体として用いたサッカロースは生分解性の非常に高い物質であるため、生物膜内での分解量が高く、濃度の最も低い点が生物膜内に形成されるためにバルクと生物活性炭の2つの領域の濃度勾配では上述した結果をうまく説明できなかったと考えられる。斎藤ら¹⁰⁾はフェノールを用いた生物活性炭の生物再生に対して生物活性炭とバルクの2領域の濃度勾配の関係で表すのではなく、活性炭、生物膜内部およびバルクの3つの領域の濃度勾配関係を考慮する必要があると指摘した。本研究で用いた生分解性の高いサッカロースに対して生物活性炭を用いる場合には斎藤らのように3領域の濃度勾配関係を考慮することで説明することが可能であった。脱窒細菌の水素供与体になる有機物は生分解性の高いものが多いことから、本研究で検討したように脱窒処理のC/Nの簡易制御に生物活性炭を用いる場合には生物膜内の濃度勾配が全体の処理特性を決める重要な要素になると考えられる。

4 結論

生物活性炭流動床法を用いることによる排水中のC/N比の変動に対する簡易的な制御において重要な役割を担う、生物活性炭の吸着及び脱着機能について検討を行った結果以下の知見が得られた。

- 1) 活性炭に生物膜が形成することで、吸着能は73.7-71.6%、吸着速度は30.4%に低下した。
- 2) 生物活性炭の生物再生量は物理的脱着量および吸着実験から得られた理論脱着量を大きく上回っていることが明らかになった。また、生物活性炭における物理的脱着はバルクの濃度が高濃度の場合は吸着等温線に従い脱着が起こるが、バルクの濃度が30mg/L以下になると吸着等温線からはずれ平衡濃度が低くなるほど非可逆反応の傾向が高くなった。

3) 連続流入実験におけるサッカロース吸着量と生物活性炭の等温吸着式から算出した平衡吸着量を比較すると吸着量が平衡吸着量より低いにも関わらず生物再生が続き吸着量は10mg/g以下で維持された。また、時間の経過とともにバルクのサッカロース濃度が低下しているにも関わらず単位時間当りの脱着量はほぼ一定であった。

参考文献

- 1) 田中和博、村上孝雄：活性汚泥変法に関する技術評価、下水道協会誌、Vol.24、pp.68-72, 1987
- 2) Narkis N., Rebhun M., and Sheindorf Ch. : Denitrification at various carbon to nitrogen ratio, Water Res., Vol.13, pp.93-98, 1979
- 3) Wattanachira S., and Fujita K. : Biological Denitrification in Granular Filter, Proceed. of Second IAWPRC Asian Confer. on Water Pollution Control held in Bangkok, Thailand, pp.563-569, 1988
- 4) 小林敏昭、難波敬典、松原宗治、浦野紘平：オゾン及び活性炭による浄水処理、水道協会雑誌、Vol.57, pp.15-(1988)
- 5) 黒沢義乗、真柄泰基、武藤暢夫：生物活性炭による有機性汚染物質の除去、水質汚濁研究、Vol.11, pp.590-598, 1988
- 6) Naratanan B., Suidan M. T., Gelderloos A. B., Brenner R. C. : Treatment of semivolatile compounds in high strength wastes using an anaerobic expanded-bed GAC reactor, Wat. Res., Vol.27, pp.171-180, 1993
- 7) Zhang X., Wang Z., Gu X. : Simple combination of biodegradation and carbon adsorption-The mechanism of the biological activated carbon process, Wat. Res., Vol.25, pp.165-172, 1991
- 8) Andrews G. F., and Tien C. : The interaction of bacterial growth, adsorption and filtration in carbon columns treating liquid waste, AIChE Sym. Series, Vol.71, pp.164-174, 1974
- 9) Sison N. F., Hanaki K., and Matsuo T. : Denitrification with external carbon source utilizing adsorption and desorption capability of activated carbon, Wat. Res., Vol.30, pp.217-227, 1996
- 10) 斎藤利、花木啓祐、松尾友矩：嫌気性生物活性炭における活性炭の流入変動吸収効果、環境工学研究論文集、Vol.29, pp.235-246, 1992
- 11) Sawyer C. N., McCarty P. L. : Chemistry for environmental engineering, 3ed., McGraw-Hill, New York, 1978
- 12) Kindziarski W. B., Gray M. R., Fedorak P. M., and Hrudey S. E. : Activated carbon and synthetic resins as support material for methanogenic phenoldegrading consortia-comparison of surface characteristics and initial colonization, Wat. Environ. Res., Vol.64, pp.766-775, 1992
- 13) Jonge R. J. de, Breure A. M., Andel J. G. van : Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatics compounds, Wat. Res., Vol.30, pp.875-882, 1996
- 14) Perrotti A. E., and Rodman C. A. : Factors involves with biological regeneration of activated carbon, AIChE Symp. Ser., Vol.144, pp.316-325, 1974
- 15) Speitel G. E., Jr., Lu C. J., Turakhia M., Zhu X. J. : Biodegradation of Trace Concentration of Substituted Phenols in Granular Activated Carbon Columns, Envir. Sci. Tech., Vol.23, No.1, pp.68-74, 1989
- 16) Dodrevski I., Zvezdova L. : Biological Regeneration of Activated Carbon, Wat. Sci. Tech., Vol.21, No.1, pp.141-143, 1989