

**Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова,
Л.А. Савчина, Л.К. Патюк**

**ВОССТАНОВЛЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ
АКТИВНОГО УГЛЯ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ
ЭКСПЛУАТАЦИИ ФИЛЬТРОВ ДЛЯ ДООЧИСТКИ
ВОДОПРОВОДНОЙ ВОДЫ**

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

Проведена количественная оценка степени биорегенерации активных углей с нативной биопленкой в процессе длительной эксплуатации фильтров при доочистке водопроводной воды. Изучены возможности использования элюентной регенерации углей для восстановления их адсорбционной емкости.

Ключевые слова: активные угли, доочистка водопроводной воды, йодное число, элюентная регенерация.

Введение. Известно [1], что при подготовке питьевой воды из поверхностных источников водоснабжения с высоким уровнем природного и антропогенного загрязнения с применением коагуляции, фильтрования и обеззараживания в ней содержатся в достаточно большом количестве продукты обеззараживания, остаточные концентрации природных и антропогенных органических веществ. Поэтому при получении высококачественной питьевой воды для населения, а также для многих отраслей пищевой промышленности водопроводную воду доочищают с использованием в качестве одной из ступеней доочистки фильтров с активным углем (АУ). Использование АУ целесообразно лишь в случае применения экологически и экономически приемлемых методов восстановления его сорбционной емкости, т. е. регенерации.

Наиболее распространенным методом регенерации АУ является термический, при котором адсорбционные примеси десорбируются путем отдувки или окисления при высокой температуре (~ 800 – 850°C). При

© Н.А. Клименко, Е.А. Самсоны-Тодорова, Л.А. Савчина, Л.К. Патюк, 2013

этом имеет место потеря угля (~ 10%) вследствие частичного выгорания и истирания [2]. Альтернативным этому методу является использование химической регенерации при помощи элюентов различной химической природы [3]. Исследования по применению таких элюентов показали, что степень восстановления адсорбционной емкости АУ находится в пределах от 20 – 30 до 80 – 90% в зависимости от условий проведения процесса [3]. В качестве регенерирующих растворов были использованы растворы кислот и щелочей, диметилформамид и другие органические растворители. Однако анализ литературных данных [4 – 6] показывает, что при оценке эффективности химической регенерации АУ не было принято во внимание наличие на зернах углей биопленки различного возраста в зависимости от продолжительности эксплуатации адсорбционного фильтра. Между тем известно, что водопроводную воду централизованных станций водоснабжения можно рассматривать как своеобразный биологический реактор, в котором присутствуют различные микроорганизмы (бактерии, простейшие, грибы и др.). Эти микроорганизмы прикрепляются к зернам загрузки и функционируют, продуцируя экстрацеллюлярные компоненты и образуя биопленку, содержащую углеводы, белки, протеины, нуклеиновые кислоты, гуминовые соединения, частички глины, песка и др.

В результате задача химической регенерации АУ сводится не только к извлечению адсорбированных органических соединений, но и к удалению экзополисахаридной матрицы биопленки с включенными в нее микроорганизмами. Биопленки обычно сильно гидратированы, содержат ~ 73 – 98% экстрацеллюлярного материала и пустот, толщина их колеблется от 50 мкм до нескольких миллиметров [7].

Разнообразие биологического состава и физико-химических свойств биопленки обуславливает сложные взаимоотношения при регенерации АУ, включающие внутренние и внешние взаимодействия составляющих частей биопленки и загрязнений АУ [8]. Колонизация поверхности АУ бактериями может усилить прикрепление других типов мягких и твердых частиц к той же поверхности [9].

Химические агенты, а также механические силы являются главными реакторами инактивации и удаления биопленок [10, 11]. В то же время известно, что те же самые реагенты, в частности растворы щелочей и кислот, позволяют эффективно восстанавливать адсорбционную способность АУ после адсорбционной очистки воды от природных органических веществ и продуктов их окисления [12, 13].

Таким образом, для эффективной регенерации АУ химическими методами необходимо проводить комплексную оценку как восстановления адсорбционной емкости АУ, так и полноты удаления составляющих биопленки, потому что любые микроорганизмы и вещества, ассоциированные с поверхностью, могут приводить к загрязнению конечного продукта – доочищенной водопроводной воды [14, 15].

Ранее в работе [16] было показано, что максимальное удаление загрязняющих веществ достигается при двухэтапной обработке АУ вначале раствором 1 М NaOH, а затем 0,85%-ным раствором NaCl. Из смывов с угля были выделены и описаны три бактериальные культуры, образующие биопленку.

Цель данной работы – определение степени восстановления адсорбционной способности АУ после промывки его водой и растворами гидроксида натрия в условиях промышленной эксплуатации угольных фильтров для доочистки водопроводной воды в течение нескольких лет.

Методика эксперимента. В качестве объектов исследования использовали образцы АУ, которые были отобраны из промышленных адсорбционных фильтров: однослойный фильтр, загруженный активным углем Norit GCN 1240 (фильтры AC 4/1 и AC 4/2, срок эксплуатации – четыре года, высота загрузки – 1,63 м); двухслойный фильтр, первым слоем которого являлся Silcarbon K-835 (высота – 0,87 м), а вторым – Filtrasorb 400 (высота – 0,63 м) (фильтр C220, срок эксплуатации – 1,5 г, высота загрузки – 1,5 м); однослойный фильтр, загруженный активным углем Silcarbon K-835 (фильтр C260, срок эксплуатации – 2,5 г, высота загрузки – 1,4 м). Площадь каждого фильтра составляла 5 м², скорость фильтрования воды – 8,0±0,5 м/ч.

На фильтр поступала вода из городского водопровода, соответствующая нормативным требованиям к питьевой воде, прошедшая доочистку на песчаных фильтрах и содержащая 0,2 – 0,4 мг/дм³ активного остаточного хлора.

Оценку адсорбционных характеристик исходных и отрегенерированных АУ (общая удельная поверхность углей ($S_{\text{общ}}$), эффективная удельная поверхность мезопор ($r \geq 1,5 - 100$ нм) и супермикропор (0,5 нм < $r < 1,5$ нм) ($S_{\text{эф}}$), удельный объем пористого пространства (V_p), удельный объем микропористого пространства ($V_{\text{мп}}$)) проводили путем измерения адсорбции из водного раствора стандартного адсорбата *n*-хлоранилина по моделям Ленгмюра и Дубинина-Радушкевича и при помощи *t*-метода де Бура [17].

Концентрацию *n*-хлоранилина определяли спектрофотометрически на приборе Uniko UV-4802 ($\lambda = 237,5$ нм). Химическое поглощение кислорода определяли бихроматным арбитражным методом [18]. Иодное число находили согласно международному стандарту DIN 53241-1:1995 [19].

Структурно-адсорбционные характеристики образцов АУ, которые не были в эксплуатации, приведены в табл. 1.

Таблица 1. Структурно-адсорбционные характеристики исходных активных углей

Активный уголь	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{эф}}$	V_a	$V_{\text{ми}}$	Иодное число, мг/г
	м ² /г		см ³ /г		
Silcarbon K-835	984	554	0,34	0,15	1050
Filtrisorb 400	1044	500	0,35	0,15	1050
Norit GCN 1240	1343	770	0,45	0,18	1340

Результаты и их обсуждение. В условиях эксплуатации промышленных фильтров на поверхности АУ образуется биопленка уже на третьи сутки после термической санации загрузки фильтра [16]. Таким образом, в слое загрузки протекают процессы биорегенерации, приводящие к частичному освобождению части поверхности и адсорбционного пространства АУ. С другой стороны, в соответствии с условиями эксплуатации адсорбционных фильтров имеет место постоянная промывка фильтров водой и вследствие этого частичное вымывание водорастворимых продуктов жизнедеятельности микроорганизмов [20]. При этом следует иметь в виду, что адсорбция следовых количеств органических веществ при глубокой доочистке водопроводной воды протекает в области концентраций, далеких от концентрации насыщения. Это обуславливает наличие свободного адсорбционного пространства и эквивалентной ему удельной поверхности АУ в момент проскока адсорбата в фильтрат.

Кроме того, сама биопленка, которая может быть не полностью удалена при промывке фильтра водой или смыта регенерирующими растворами, имеет поверхность с порами различных размеров [7]. Поэтому при оценке структурных параметров АУ независимыми методами

по адсорбции азота или адсорбции из воды *n*-хлоранилина были получены суммарные значения структурно-адсорбционных характеристик обеих составляющих – угля и биопленки.

Таким образом, при оценке эффективности регенерации АУ в процессе его эксплуатации необходимо принимать во внимание все упомянутые выше факторы. В этом случае полученные количественные данные о доступной доле адсорбционного пространства АУ будут давать брутто-значения указанной величины с учетом всех составляющих. Поэтому регенерацию АУ также целесообразно оценивать по наличию устойчивого эффекта при длительной эксплуатации адсорбционного фильтра.

С учетом изложенного в специальной серии опытов была определена доля доступной общей и эффективной удельной поверхности, а также адсорбционного объема пор на образцах углей различных марок из фильтров, находившихся в промышленной эксплуатации несколько лет. Образцы АУ были отобраны на разных по высоте отметках загрузки адсорбционного фильтра (табл. 2). Как видно, после длительной эксплуатации однослойного фильтра, загруженного АУ Norit GCN 1240 (с января 2007 г.), в результате вышеперечисленных причин степень истощения емкости АУ по $S_{\text{общ}}$ в нижних слоях достигает ~ 65%. При этом в наибольшей степени занятым оказался объем микропористого пространства.

Таблица 2. Изменения структурно-адсорбционных характеристик активных углей при функционировании адсорбционных фильтров в доочистке водопроводной воды

АУ, высота отбора пробы	Поверхность, м ² /г		Объем пор, см ³ /г		Снижение величин по сравнению с исходными, %			
	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{эф}}$	V_a	$V_{\text{ми}}$	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{эф}}$	V_a	$V_{\text{ми}}$
Norit GCN 1240	Однослойный фильтр							
Исходный	1343	770	0,45	0,18	—	—	—	—
1 см	939	722	0,32	0,06	30,1	6,3	28,9	66,7
50 см	581	439	0,21	0,05	56,7	43,0	53,3	72,3
100 см	472	379	0,19	0,05	64,8	50,8	57,8	72,3
Silcarbon K-835	Двухслойный фильтр							

Продолжение табл. 2.

Исходный	984	554	0,34	0,15	–	–	–	–
1 см	812	509	0,33	0,14	17,5	8,1	2,9	6,7
50 см	468	364	0,11	0,01	52,5	34,3	67,7	93,3
Filtrisorb 400	Двухслойный фильтр							
Исходный	1044	500	0,35	0,15	–	–	–	–
100 см*	762	493	0,26	0,05	27,0	1,2	25,7	66,7
120 см*	750	395	0,19	0,01	28,2	21,0	45,7	93,3
Silcarbon K-835	Однослойный фильтр							
Исходный	984	554	0,34	0,15	–	–	–	–
1 см	853	552	0,26	0,04	13,4	0,4	23,5	73,3
20 см	674	522	0,24	0,06	31,5	5,9	29,4	60,0
50 см	759	456	0,27	0,09	22,9	17,8	20,6	40,0

* От общей высоты загрузки двухслойного фильтра.

В двухслойном фильтре, в котором в качестве первого слоя использовали Silcarbon K-835, а второго – Filtrasorb F-400, первый слой отработан на ~ 50, а второй – только на 28%. При этом микропористое пространство занято практически полностью, однако срок эксплуатации этого фильтра меньше (с апреля 2009 г.). Однослойный фильтр, загруженный углем Silcarbon K-835, на высоте 50 см отработан не более чем на ~ 23%, и его пористое пространство также не было заполнено полностью. Срок эксплуатации фильтра – с марта 2008 г.

Полученные данные обусловлены, вероятно, различными структурно-адсорбционными характеристиками этих АУ. Уголь Norit GCN 1240 обладает большими удельной поверхностью, адсорбционным объемом пор и долей мезопористого пространства, характеризуемого величиной $S_{эф}$. С одной стороны, это обстоятельство повышает величину адсорбции крупных молекул природных органических веществ и продуктов их окисления, а с другой – большая доля микропор в этом угле ухудшает протекание процессов биорегенерации [21]. Таким образом, при длительной эксплуатации в результате периодической промывки водой, биорегенерации, низкой исходной концентрации сорбата в водопроводной воде часть адсорбционного пространства АУ остается свободной. Степень отработки емкости АУ зависит от срока эксплуатации фильтра – чем он выше, тем большая часть адсорбционной поверхности АУ занята.

В следующей серии опытов образцы АУ различных марок промывали водой или раствором гидроксида натрия, как описано выше. Для исследований отобрали образцы АУ на разных высотах слоя угля, выбирая те позиции, где сорбент был более отработан по сравнению с исходным. Оценка результатов такой обработки образцов углей представлена в табл. 3, в которой параметры структурно-адсорбционных характеристик АУ после элюентной регенерации сопоставлены с такими отработанного угля (см. табл. 2).

Таблица 3. Изменение структурно-адсорбционных характеристик активных углей, находящихся в длительной эксплуатации под очистке водопроводной воды, после элюентной регенерации

АУ, высота отбора пробы	$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{эф}}$	V_a	$V_{\text{ми}}$	Изменение величин после элюентной регенерации, %			
	м ² /г		см ³ /г		$S_{\text{общ}}$	$S_{\text{эф}}$	V_a	$V_{\text{ми}}$
Norit GCN 240, 50 см	Однослойный фильтр							
Непромытый	581	439	0,21	0,05	—	—	—	—
Промытый водой	538	488	0,15	0,03	-8,0	10,0	-40,0	-66,7
Промытый NaOH	1033	775	0,24	0,06	43,7	43,3	12,5	16,6
Silcarbon K-835, 50 см*	Двухслойный фильтр							
Непромытый	468	364	0,11	0,01	—	—	—	—
Промытый водой	527	442	0,19	0,03	11,2	17,6	42,1	66,6
Промытый NaOH	638	549	0,22	0,02	26,7	33,7	50,0	50,0
Filtrisorb 400, 120 см*	Двухслойный фильтр							
Непромытый	750	395	0,19	0,01	—	—	—	—
Промытый водой	711	497	0,26	0,07	-5,4	20,5	26,9	85,7
Промытый NaOH	960	478	0,32	0,15	21,9	17,4	42,4	93,3

* От общей высоты загрузки двухслойного фильтра.

Также следует отметить, что в результате промывки АУ раствором щелочи дополнительно к неотработанной поверхности освобождается еще 22 – 44% общей удельной поверхности или 17 – 43% эффективной удельной поверхности. При промывке просто водой – только соответственно 11 и 10 – 20%, а в некоторых случаях приводит даже к отрицательным значениям, т.е. к уменьшению удельной площади.

Известно [22], что оптимальным режимом элюэнтной щелочной регенерации АУ от сорбированных слабых органических электролитов является промывка водой угля после щелочной обработки таким образом, чтобы величина рН раствора к концу промывки соответствовала $\text{pH} = \text{pK}_a + 3$, где pK_a – логарифм константы ионизации органического электролита. Учитывая, что для структуры природных органических веществ, остающихся в водопроводной воде, характерно достаточно большое количество карбоксильных и фенольных групп, а также учитывая имеющийся опыт по щелочной регенерации АУ после очистки природной воды, следует величину рН к концу промывки поддерживать в диапазоне 8 – 9.

Как видно из табл. 3, наибольший прирост поверхности АУ наблюдается для угля Norit GCN 1240, однако микропористое пространство сорбента практически не освобождается. Для углей Silcarbon K-835 и Filtrasorb 400 прирост поверхности в 1,5 – 2,0 раза меньше, чем для Norit GCN 1240. Объемы мезопористого и супермикропористого углей освобождаются эффективнее, о чем свидетельствует более высокий прирост $S_{\text{эф}}$.

Результаты лабораторных экспериментов по оценке структурно-адсорбционных характеристик образцов АУ из промышленных фильтров до и после щелочной обработки позволили предложить рекомендации по проведению регенерации угольных фильтров в промышленном масштабе. Регенерацию проводили путем двухпорционной обработки АУ подогретыми растворами NaOH в обессоленной воде с последующей промывкой обратным током воды. Фильтры, залитые раствором первой порции щелочи с концентрацией 3,0 – 5,0%, выдерживали в течение 24 ч при 45 – 55°C. Второй порцией щелочи с концентрацией 0,5 – 1,0% также заполняли весь объем фильтра и проводили подогрев и рециркуляцию раствора через теплообменник для достижения температуры 50°C. Промывку фильтра обратным током воды проводили со скоростью 30 м/ч и заканчивали ее при рН промывной воды 8,5 – 9.

В табл. 4 представлены данные определения количества органических веществ, которые вымыты из фильтров при проведении регенерации в промышленном масштабе. Как видно, наибольшее количество органических веществ было вымыто из фильтров, загруженных углем Norit GCN 1240. Сравнение результатов регенерации однослойного фильтра, загруженного углем Silcarbon K-835, и двухслойного фильтра с Silcarbon K-835 и Filtrasorb 400 показывает, что повышение концентрации первой порции NaOH в 2,8 раза, а второй – в два раза при прочих равных условиях приводит к увеличению количества вымытых органических веществ в 1,5 раза.

Таблица 4. Количество органических веществ, извлеченных из загрузок фильтров при регенерации

Показатель	Фильтр			
	АС 4/1	АС 4/2	С260	С220
	Первичная обработка раствором щелочи			
Концентрация раствора щелочи, %	3,8	3,5	3,0	5,0
Объем залитого раствора щелочи, м ³	4,0	4,0	6,0	6,0
Температура раствора щелочи, °С	50	52	55	58
Продолжительность выдержки загрузки в растворе щелочи, ч	24	24	24	24
Содержание органических веществ в отработанном растворе (ХПК), мг О/дм ³	5078	5010	2874	6100
Кол-во органических веществ, извлеченных из загрузки фильтра после первичной обработки, кг	20,3	20,0	17,2	36,6
	Вторичная обработка раствором щелочи			
Концентрация раствора щелочи, %	0,5	0,6	0,5	1,0
Объем рециркулирующего раствора щелочи, м ³	4,5	4,5	10,5	10,5
Подогрев до температуры, °С	50	50	50	50
Охлаждение до температуры, °С	25	25	25	25
Содержание органических веществ в отработанном растворе (ХПК), мг О/дм ³	750	600	777	800

Продолжение табл. 4.

Кол-во органических веществ, извлеченных из загрузки фильтра после вторичной обработки, кг	3,4	2,7	8,2	8,4
Расход промывной воды при условии снижения ее щелочности до рН 9, м ³	30	35	80	85
Средняя концентрация органических веществ в промывной воде, мг О/дм ³	120	125	110	100
Кол-во органических веществ, извлеченных с промывной водой, кг	3,6	4,4	8,8	8,5
Общее кол-во органических веществ, извлеченных при регенерации, кг	27,3	27,1	34,2	53,5
Удельное кол-во органических веществ, извлеченных из загрузок фильтров, мг/г АУ	21,8	21,7	9,8	15,3

Оценку ресурсных возможностей эффективности работы промышленных адсорбционных фильтров в течение нескольких лет проводили путем контроля величины йодного числа образцов АУ (табл. 5).

Таблица 5. Изменение йодного числа активных углей, загруженных в адсорбционные фильтры, в течение 2010 – 2012 гг.

Фильтр, высота отбора пробы	Йодное число*, мг/г				
	2010 г.	регенерация 2011 г.		регенерация 2012 г.	
		до	после	до	после
Фильтр АС 4/1 Norit GCN 1240					
1 см	939	591	717	698	840
50 см	581	525	640	546	667
100 см	472	—		527	667
Фильтр С220 Filtrasorb 400					
1 см	812	744	902	762	876
50 см	468	558	750	622	788
100 см	762	604	864	514	750
Фильтр С260 Silcarbon К-835					
1 см	853	731	893	786	914
50 см	759	609	777	632	800

* Все эксперименты проведены в трехкратном повторении.

Как видно из данных табл. 5, йодное число АУ в начале эксплуатации адсорбционных фильтров имеет более низкое значение в большинстве случаев по сравнению с регенерированными фильтрами в результате эксплуатации в течение двух лет. В первом случае (в 2010 г.) АУ имеют некоторый запас неотработанного ресурса по причинам, которые описаны выше, а регенерация фильтров по показателям йодного числа не только восстанавливает этот ресурс, но и увеличивает его, продлевая срок службы адсорбционных фильтров.

Выводы. Оценена степень восстановления емкости АУ в промышленных фильтрах, находившихся в эксплуатации в течение нескольких лет. Показано, что в результате обработки угля подогретыми растворами гидроксида натрия и последующей промывки водой до оптимальных значений рН (8,5 – 9) дополнительно к неотработанной при эксплуатации фильтров поверхности освобождается 27 – 44% общей удельной поверхности или 21 – 43% эффективной удельной поверхности.

Резюме. Проведено кількісну оцінку ступеня біорегенерації активного вугілля з нативною біоплівкою в процесі тривалої експлуатації фільтрів при доочищенні водопровідної води. Вивчено можливості використання елюентної регенерації вугілля для відновлення їх адсорбційної ємності.

N. A. Klymenko, E.A. Samsoni-Todorova, L.A. Savchyna, L.K. Patiuk

RECOVERY ADSORPTION CAPACITY OF ACTIVE CARBON AFTER THE LONG-TERM USE OF FILTERS FOR TAP WATER POST-TREATMENT

Summary

The quantitative assessment of biodegradation degree of active carbons with the native biofilm during long-term exploitation of the filters for tap water post-treatment was carried out. The possibility of application of eluent regeneration to restore the AC adsorption capacity was investigated.

Список использованной литературы

- [1] *Goncharuk V.V., Klymenko N.A., Savchina L.A., Vrubel T.L., Kozyatnik I.P.* // J. Water Chem. and Technol. – 2006. – **28**, N1. – P.2 – 49.
- [2] *Martin R.J., Ng W.I.* // Water Res. – 1987. – **21**, N8. – P. 961 – 965.
- [3] *Newcombe G., Drikas M.* // Ibid. – 1993. – **27**, N1. – P. 161–165.
- [4] *Paris T., Skali-Lami S., Block J.-C.* // Ibid. – 2009. – **43**, N1. – P. 117 – 126.
- [5] *Berry D., Chuanwu X., Raskin L.* // Curr. Opin. Biotechnol. – 2006. – **17**, N3. – P. 297 – 302.
- [6] *Boe-Hansen R., Albrechtsen H. J., Awin E., Jorgensen C.* // Water Res. – 2002. – **36**, N8. – P. 4477 – 4486.
- [7] *Zhang T.C., Bishop P.L.* // Ibid. – 1994. – **28**, N1. – P. 2267 – 2277.
- [8] *Elenter D., Milferstedt K., Zhang W., Hausner M., Morgenroth E.* // Ibid. – 2007. – **41**, N 20. – P. 4657 – 4671.
- [9] *Simoës L.C., Simoës M., Vieira M.J.* // Appl. and Environ. Microbiol. – 2007. – **73**. – P. 6192 – 6200.
- [10] *Chen X., Stewart P.S.* // Water Res. – 2000. – **34**, N17. – P. 4229 – 4233.
- [11] *Simoës M., Pereira M.O., Vieira M.J.* // Ibid. – 2005. – **39**, N20. – P. 5142 – 5152.
- [12] *Goncharuk V.V., Kozyatnik I.P., Klymenko N.A., Savchina L.A.* // J. Water Chem. and Technol. – 2007. – **29**, N 6. – P. 300 – 306.
- [13] *Клименко Н.А., Савчина Л.А., Козятник И.П.* // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 2. – С. 51 – 55.
- [14] *Gilbert P., McBain A.J.* // Clinical Microbiol. Rev. – 2003. – **16**. – P. 189 – 208.
- [15] *Simoës M., Pereira M.O., Vieira M.J.* // Biofouling. – 2008. – **24**. – P. 35 – 44.
- [16] *Клыменко Н.А., Здорошенко Г.М., Шевчук І.А. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2013. – **35**, N1. – P. 76 – 87.
- [17] *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
- [18] *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.
- [19] *DIN 53241-1.* Determination of iodine value. – P1: Methods using Wijs solution. – Deutsches Institut Fur Normung E.V., 1995. – 5 p.
- [20] *Клыменко Н.А., Савчина Л.А., Сидоренко Ю.В., Vrubel T.L.* // J. Water Chem. and Technol. – 2005. – **27**, N5. – P.44 – 53.
- [21] *Narbaiz R.M., Cent J.* // Water Res. – 1997. – **31**, N 10. – P. 2532 – 2542.
- [22] *Запольський А.К., Мешкова-Клименко Н.А., Астрелін І.М., Брик М.Т., Гвоздяк П.І., Князькова Т.В.* Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.

Поступила в редакцию 27.11. 2012 г.