

**Н.А. Клименко, Л.В. Невинная, Ю.В. Сидоренко,  
О.Г. Швиденко, Ю.О. Швадчина**

## **ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПАВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ БИОСОРБЦИИ НА АКТИВНОМ УГЛЕ**

*Изучен процесс продолжительного динамического фильтрования на активном угле в двух биосорбционных системах – без предварительной окислительной обработки исходного вещества и после озонирования. Показано, что при одинаковой нагрузке на активный уголь по органическому веществу эффективность процесса биосорбции после предварительного озонирования в 2,3 раза меньше, чем без предварительной обработки, что коррелирует с изменением свободной энергии адсорбции.*

Известно, что при определенных условиях сорбционной очистки воды от растворенных органических примесей можно существенно увеличить ресурс работы сорбционных фильтров за счет развития биологической активности в слое сорбента. Особенно это эффективно в случае использования активного угля (АУ) [1]. Процессы адсорбции на АУ при наличии на поверхности модифицирующей биопленки (так называемой биосорбции) все больше привлекают внимание исследователей. Однако единого представления о механизме биосорбции и возможностях регулирования эффективности процесса нет.

В ряде случаев предварительное озонирование водных растворов органических веществ перед биосорбцией повышает эффективность процесса [2]. Озон трансформирует органические соединения, количественно определяемые как общий органический углерод (ООУ), в более биodeградируемую форму, т.е. в биоусвояемый общий органический углерод (БООУ) [2 – 4]. При этом степень удаления растворенного органического углерода в процессе биосорбции существенно зависит от количества образовавшегося БООУ при озонировании [5]. Однако известно, что при озонировании существует некоторый предел образования БООУ. В [4, 6] установлено, что максимум биodeградируемых продуктов образуется при степени разрушения ООУ на ~ 30% при озонировании и не возрастает, даже если доза озона или продолжительность реакции будут увеличиваться. Возможно, причина этого заключается в том, что трансформация ООУ в БООУ может ингибироваться самими продуктами БООУ, образующимися в процессе озонирования, потому что последние могут также поглощать озон. После озонирования целесообразно как можно

полнее удалять продукты деструкции органических веществ, чтобы уменьшить повторный рост микроорганизмов в распределительной водной системе и свести к минимуму присутствие соединений с возможным токсическим действием.

Иногда сочетание предварительного окисления биорезистентных ПАВ с последующим биохимическим окислением [7 – 9] может иметь и отрицательный эффект [7]. Это обусловлено рядом факторов, которые связаны как с образованием легко ассимилируемых микроорганизмами продуктов разрушения ПАВ, так и с появлением в воде после окисления токсичных для микроорганизмов соединений [10,11].

Возможно, отрицательное воздействие озонирования на процесс биодеструкции (в биосорбции) связано с явлением катаболитной репрессии. При росте культуры на средах с различными субстратами механизм индукции (т.е. явление, при котором ферменты в клетке синтезируются лишь в определенных условиях при наличии в среде вещества – индуктора) обеспечивает синтез ферментов для утилизации имеющегося в среде субстрата. Если субстратов несколько, то сначала утилизируется один из них. После исчерпания этого субстрата индуцируется синтез ферментов, обеспечивающих утилизацию второго, менее выгодного для клетки субстрата. То есть первый субстрат репрессирует синтез ферментов, обеспечивающих переработку второго субстрата.

С катаболической репрессией тесно связан эффект диауксии, который проявляется в задержке роста культуры после исчерпания первого субстрата и обусловлен тем, что для накопления ферментов, катализирующих переработку оставшегося субстрата, требуется некоторое время.

Большинство ферментов, катализирующих синтез аминокислот, нуклеотидов и других соединений, регулируется по принципу обратной связи. Это означает, что конечный продукт цепи биохимических реакций подавляет синтез или ингибирует действие фермента, катализирующего первую реакцию цепи. Регуляция по принципу обратной связи может осуществляться путем ингибирования или репрессии соответствующего фермента. Таким образом, эффект положительного или отрицательного влияния предварительного окисления органических веществ на биодеструкционные процессы обусловлен сложной системой функционирования микроорганизмов. Поэтому для практических целей целесообразно найти упрощенный обобщенный критерий, позволяющий априори оценивать степень предварительного окисления органических веществ перед биосорбцией.

Ранее на примере адсорбции ПАВ и фенола было показано [12], что степень очистки воды от растворенных органических веществ активным углем зависит от величины изменения свободной энергии адсорбции Гиббса ( $-\Delta G_a^0$ ).

Установлено, что снижение  $-\Delta G_a^0$  увеличивает вклад биодеструкции в общую эффективность биосорбции на АУ. Однако детально этот процесс не был исследован, а полученные данные не позволили однозначно установить взаимосвязь между  $-\Delta G_a^0$  и эффективностью биосорбции.

Известно, что изменение  $-\Delta G_a^0$  связано с изменением растворимости – чем выше растворимость органического соединения, тем ниже  $-\Delta G_a^0$  [13]. Таким образом, снижение  $-\Delta G_a^0$  и увеличение растворимости органического вещества повышают эффективность протекания биоадсорбционных процессов на АУ. На основании этого мы предложили использовать оценку величины  $-\Delta G_a^0$  после предварительных стадий подготовки воды (в частности окисления) как показателя, влияющего на последующее изменение эффективности биосорбции на АУ. Подтверждение правомочности такого подхода было получено при исследовании влияния предварительного фотокаталитического окисления растворенного анионного ПАВ перед биосорбцией [14]. Было установлено, что снижение величины  $-\Delta G_a^0$  с 38,1 (для исходного раствора) до 30,6 кДж/моль (для раствора после окисления) увеличивает степень биосорбционного удаления органических веществ в слое АУ в 1,5 – 2 раза. Это обусловлено образованием в результате окисления многокомпонентной смеси веществ с различной молекулярной массой и более гидрофильных по сравнению с исходным соединением.

В случае оксиэтилированных неионогенных ПАВ (НПАВ) можно ожидать, что предварительное окисление не будет оказывать столь однозначного эффекта вследствие специфики образования продуктов окисления с различной степенью гидрофильно-липофильного баланса.

Таким образом, целью данной работы было исследование специфики биосорбционного извлечения активным углем оксиэтилированных НПАВ из водных растворов без их предварительной окислительной обработки и после озонирования. Известно, что в результате окисления оксиэтилированных НПАВ озоном в зависимости от условий процесса может происходить либо разрушение ароматического ядра, либо постепенное укорачивание оксиэтильной цепи. Характер и степень влияния предварительного химического окисления на состав образующихся продуктов зависят от технологических параметров окисления, а степень биодоступности продуктов окисления – от химического строения образующихся веществ [15]. Олигомеры алкилфенолэтоксилатов с короткой оксиэтильной цепью ( $nEO < 7$ ) биологически окисляются медленнее, чем вещества с  $nEO = 12 - 40$  [16]. В любом случае качественная и количественная идентификация продуктов окисления озоном или  $O_3$ /УФ – процесс достаточно трудоемкий и длительный. В связи с этим нами предложено использовать в качестве индикатора оценки биорезистентности в процессе биосорбции продуктов окисления оксиэтилированных НПАВ

величину  $-\Delta G_a^0$ , определенную на основе использования метода "условного компонента".

В [17] показано, что расчет изотерм адсорбции смеси органических веществ неизвестного состава можно осуществлять, используя концентрацию последних в виде ХПК или ООУ. Суть такого подхода заключается в том, что адсорбция неидентифицированной смеси органических веществ выражается в виде адсорбции "условного компонента", характеризуемого величиной ХПК. Представив изотерму "условного компонента" в координатах  $V_a/a^* - 10^3/C^*$ , можно определить константу адсорбционного равновесия по котангенсу угла наклона линейного участка изотермы, поскольку на этом участке значение коэффициента активности близко к единице ( $V_a$  – предельный адсорбционный объем адсорбента;  $a^*$  и  $C^*$  – удельная адсорбция и концентрация, выражаемые соответственно в ед.ХПК/г и мгО/ дм<sup>3</sup>).

Такой подход позволит априори оценить положительное и отрицательное влияние предварительного окисления органических веществ на эффективность биосорбционного процесса.

Для проверки правомочности высказанной гипотезы в качестве объекта исследования были использованы две биосорбционные системы, через которые в течение длительного времени фильтровали раствор оксиэтилированного алкилфенола (рис.1). Одну систему (рис.1, а, система1) использовали без предварительной окислительной обработки. Во второй системе (рис.1, б, система 2) раствор НПАВ предварительно подвергали окислению озоном.

**Методика эксперимента.** В работе был использован косточковый АУ (КАУ) со следующими параметрами пористой структуры: объем микропор – 0,155 см<sup>3</sup>/г, поверхность мезопор – 930 м<sup>2</sup>/г, адсорбционный объем пор – 0,376 см<sup>3</sup>/г. Этот уголь в процессах динамического фильтрования находился в двух формах: с естественной биопленкой, образующейся в процессе фильтрования через КАУ водного раствора с адсорбтивом; предварительно биологически активированный бактериями типа *Pseudomonas* [12].

В качестве адсорбтива использовали нонилфенолэтоксилат (NPhEO) – смесь оксиэтилированных алкилфенолов с общей формулой  $C_nH_{2n+1}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ , где  $n = 8 - 10$ ,  $m = 1 - 17$ . Проведенная методом хромато-масс-спектрометрии идентификация индивидуальных соединений, входящих в состав NPhEO, показала наличие свободных алкилфенолов с радикалом  $C_7 - C_9$  (в основном  $C_9$ ) и оксиэтилированных алкилфенолов с различным числом оксиэтильных групп. В соответствии с этим сокращенная формула адсорбтива может быть представлена как  $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$ . Содержание органического вещества в техническом продукте – 99, влаги – 0,5%.

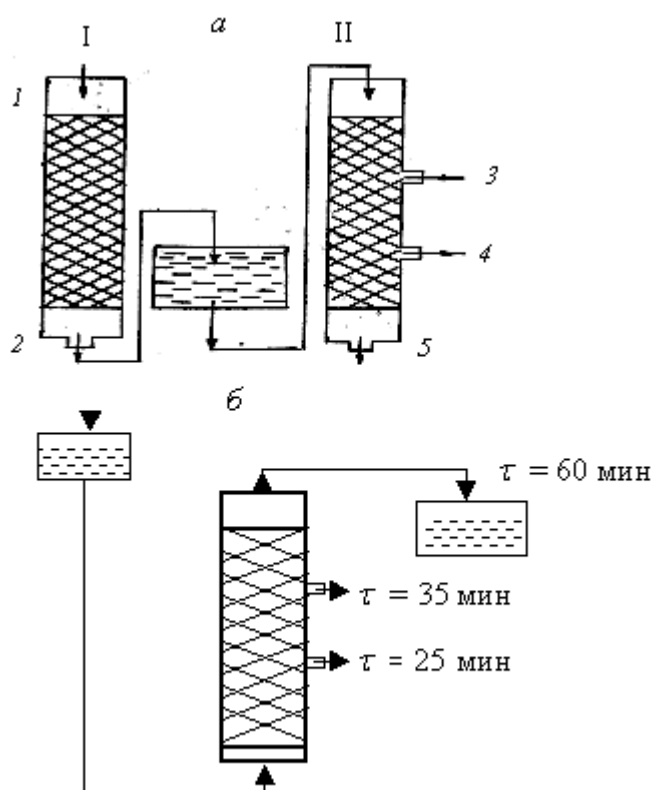


Рис. 1. Схема лабораторной установки для проведения биосорбционных исследований (а – без предварительного окисления, система 1; б – с предварительным озонированием, система 2): I, II – первая и вторая секция системы 1; 1 – 5 – точки отбора проб в данной системе;  $\tau$  – продолжительность контакта раствора с активным углем в процессе фильтрования через систему 2

Исследования проводили на модельных растворах НП АВ с начальной концентрацией  $50 \pm 3$  мг/дм<sup>3</sup>, приготовленных на водопроводной воде (для раствора без предварительного окисления), а также умягченной водопроводной воде (рН 7,7 – 7,8) (для раствора с предварительным озонированием) [18].

Адсорбционные исследования в равновесных условиях (получение изотерм адсорбции NPhEO на АУ) проводили при 20°C (293 К) по стандартной методике [13].

При изучении адсорбции в динамических условиях в стеклянные колонки диаметром 0,025 м помещали свежий адсорбент или же содер-

жащий иммобилизованные бактерии. Использовали АУ с фракцией 0,5 – 2 мм. Водные растворы ПАВ при помощи перистальтического насоса НП-1 или гидростатически пропускали с постоянной скоростью через слой АУ.

Средняя скорость фильтрования, рассчитанная на полное сечение колонки, для растворов ПАВ составляла в установке с предварительным окислением 100 см<sup>3</sup>/ч (0,24 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч)); в установке без предварительного озонирования – 200 см<sup>3</sup>/ч (0,41 м<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч)).

Каждая анализируемая проба соответствовала определенному времени контакта раствора с АУ (рис.1).

Контроль NPhEO в фильтрате осуществляли различными методами: спектрофотометрическим (при  $\lambda = 225$  нм); фотометрическим – с использованием реакции с фосфорно-молибденовой кислотой [19]; по показателю ХПК.

Исследование гомологов с различной степенью оксиэтилирования проводили методом тонкослойной хроматографии при помощи стеклянных пластин с силикагелем 60 F<sub>254</sub> ("Merck", Германия) и спектроденситометра КМЗ ("Orton", Германия) [20].

**Результаты и их обсуждение.** Фильтрование растворов НП АВ через биосорбционные системы осуществляли в течение 24 м-цев до наступления проскока в фильтрат смеси органических соединений с концентрацией 32,8 мгО/дм<sup>3</sup> для системы 1 и 12 м-цев – с концентрацией проскока 54,9 мгО/дм<sup>3</sup> для системы 2.

Так как в обеих биосорбционных системах исходная концентрация органических веществ и масса угля были различными, для корректного сравнения результатов и построения выходных кривых динамики биосорбции (рис. 2) в качестве параметра, откладываемого на оси абсцисс, использовали величины исходной нагрузки органического вещества на единицу массы сорбента ( $W$ , ед.ХПК/г угля).

Для оценки вклада биодеструкционной составляющей в общую эффективность биосорбционного процесса в соответствии с подходами, развитыми в [12], были измерены изотермы адсорбции органических веществ на АУ из следующих растворов: исходный раствор NPhEO без предварительного озонирования; исходный раствор NPhEO с предварительной окислительной обработкой; раствор NPhEO, вытекающий из I секции системы 1; раствор NPhEO, вытекающий из I секции системы 2 (25 мин); раствор NPhEO, вытекающий из II секции системы 2 (35 мин) (см. рис. 1).

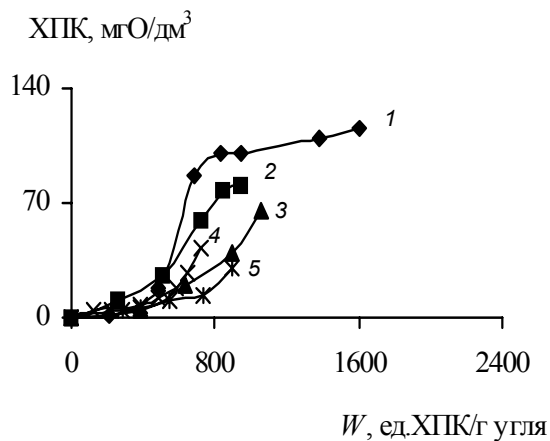


Рис. 2. Выходные кривые динамики биосорбции в системах 1 и 2 : 1, 5 – система 1 соответственно после I и II секций ; 2 – 4 – система 2 при  $\tau$  соответственно 25, 35 и 60 мин

Полученные изотермы адсорбции представлены на рис. 3 и 4.

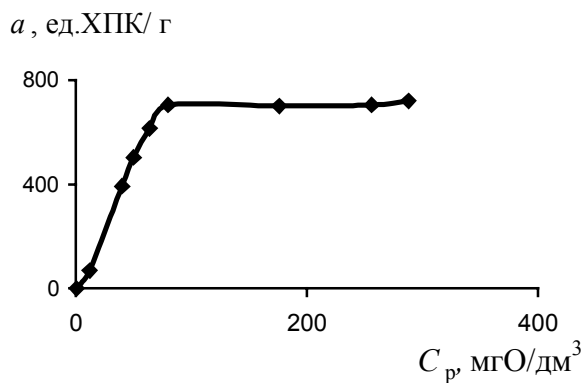


Рис. 3. Изотерма адсорбции исходного раствора нонилфенолэтоксилата без предварительного озонирования

Усредненная величина ХПК для исходного раствора, поступающего в систему 1, составляла  $137 \text{ мгО/дм}^3$ , что соответствует величине равновесной адсорбции  $a_p = 700 \text{ ед.ХПК/г}$ ; для системы 2 –  $105 \text{ мгО/дм}^3$ , что соответствует  $a_p = 650 \text{ ед.ХПК/г}$ .



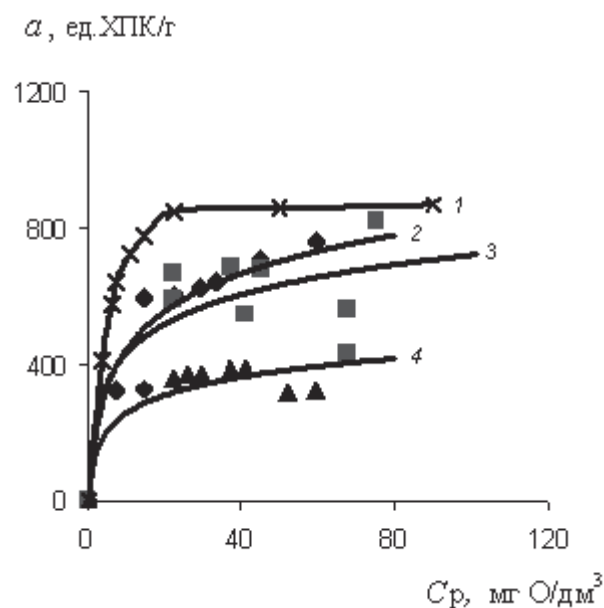


Рис. 4. Изотермы адсорбции органических веществ на КАУ: 1 – система 2 ( $\tau = 35$  мин); 2 – исходный раствор после предварительного озонирования; 3 – система 2 ( $\tau = 25$  мин); 4 – система 1, раствор после I секции

В табл. 1 приведены сравнительные данные эффективности биосорбционного фильтрования растворов NPhEO без и с предварительным окислением. Сравнение проводили по нескольким сечениям выходных кривых фильтрования, которые соответствуют одинаковым исходным нагрузкам по органическому веществу.

Таблица 1. Сравнительные данные эффективности биосорбционного фильтрования растворов NPhEO без (1) и с предварительным окислением (2)

| Параметр   | Нагрузка в биосорбционной системе, ед.ХПК/г угля |     |     |     |     |     |      |     |
|--|--|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
|  | 282  |     | 564 |     | 752 |     | 950  |     |
|  | 1  | 2   | 1   | 2   | 1   | 2   | 1    | 2   |
| Объем фильтрата, дм <sup>3</sup>   | 300  | 126 | 600 | 253 | 800 | 338 | 950  | 427 |
| Величина ХПК в фильтрате после биосорбционной системы, мгО/дм <sup>3</sup> | 5  | 5   | 10  | 11  | 14  | 28  | 32.2 | 50  |



Объемы раствора, прошедшего через биосорбционные системы при одинаковой исходной нагрузке, в обоих случаях существенно различаются. Для системы 2 объем раствора в ~ 2,3 раза меньше, чем для системы 1. Нарастание выходной концентрации органического вещества в фильтрате по величине ХПК также происходит в большей степени в случае системы 2, чем системы 1.

Для объяснения полученных результатов проанализировали выходные кривые фильтрования на основе сведений о качественном составе продуктов, содержащихся в растворах, поступающих в разные по высоте части систем 1 и 2. При этом были оценены величины изменения  $-\Delta G_a^0$  для всех пяти типов изотерм, приведенных выше (рис.3, 4). Расчетные данные показаны в табл. 2.

*Таблица 2. Величина изменения свободной энергии адсорбции Гиббса на активном угле из растворов с различным содержанием гомологов и продуктов окисления нонилфенолэтоксилата, определенная на основе использования метода "условного компонента"*

| Раствор                             | Величина $-\Delta G_a$ (кДж/моль), определенная по методу "условного компонента" |
|-------------------------------------|--|
| Исходный раствор NPhEO              | 26,98  |
| Раствор после I секции системы 1    | 15,90  |
| Исходный раствор после озонирования | 29,89  |
| Раствор после I секции системы 2    | 29,67  |
| Раствор после II секции системы 2   | 33,19  |

Кроме того, те же растворы проанализированы методом тонкослойной хроматографии для определения состава смеси гомологов исходного образца NPhEO и окисэтилированных продуктов химической и биологической деструкции, содержащихся в растворах.

На рис. 5 представлена денситограмма содержания в исходном растворе NPhEO гомологов этого продукта. Как видно из указанного рисунка (кривая 1), содержание веществ с  $nEO < 6$  и  $nEO > 9$  гораздо ниже по сравнению с другими гомологами.

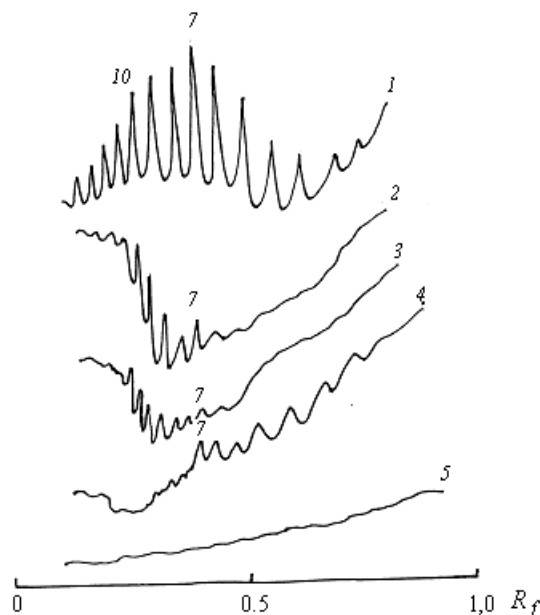


Рис. 5. Денситограммы нонилфенолэтоксилатов в фильтрате биосорбционной установки (система 1) при нагрузке на активном угле по органическому веществу при  $W = 800$  ед.ХПК/г: 1 – исходный раствор нонилфенолэтоксилата; 2 – 5 – фильтраты соответственно из точек отбора проб 2 – 5 системы 1 (см. рис.1, а)

Ранее в [12] было показано, что в начальный период работы системы 1 вследствие хроматографического распределения веществ вдоль слоя АУ в верхней части слоя угля наблюдаются накопление более гидрофобных гомологов NPhEO с  $nEO < 6$  и интенсивная биодеструкция гомологов с  $nEO > 7$  в слоях сорбента, расположенных ниже.

На рис. 5 приведены также результаты качественного анализа состава фильтратов в различных точках системы 1 в начальный период (при нагрузке на АУ по органическому веществу  $W = 800$  ед.ХПК/г).

Как видно из сопоставления кривых 1 и 2 (рис. 5), в процессе фильтрования через слой АУ адсорбция индивидуальных соединений более гидрофобного характера с  $nEO < 7$  является предпочтительней, что подтверждает анализ раствора, вытекающего из I секции системы 1 (точка отбора 2, кривая 2). Анализ образцов фильтрата из верхней части II секции (точка отбора 3, кривая 3) показал, что распределение пиков индивидуальных оксиэтилированных алкилфенолов подобно распределению в растворе, вытекающем из I секции (кривая 2), но концентрация гомологов уменьшается. При прохождении раствора через слой, модифицированный микроорганизмами (точка отбора 4, кривая 4), наблюдается уве-

личение содержания индивидуальных гомологов с  $nEO < 7$  вдоль адсорбционной системы с одновременным уменьшением компонентов с  $nEO \geq 7$ . Подобное явление характерно для процесса микробиологической деструкции нонилфенолов с высокой степенью оксиэтилирования, в результате которого образуются индивидуальные гомологи с более низкой степенью оксиэтилирования [20]. Комбинация микробиологической деструкции NPhEO вдоль адсорбционной колонки с адсорбцией на АУ обеспечивает полное отсутствие NPhEO в воде, вытекающей из системы 1 (точка отбора 5, кривая 5). Это подтверждается результатами анализа конечного образца воды из II секции.

По мере увеличения длительности работы системы 1 наблюдается некоторое изменение состава фильтрата, вытекающего из I секции. На рис. 6 приведены денситограммы фильтратов, полученные при различных величинах нагрузки  $W$  на I секцию системы 1. Как видно, при нагрузке 580 ед.ХПК/г (кривая 1) происходит увеличение содержания гомологов с  $nEO > 7$  и большой проскок гомологов с  $nEO < 6$ .

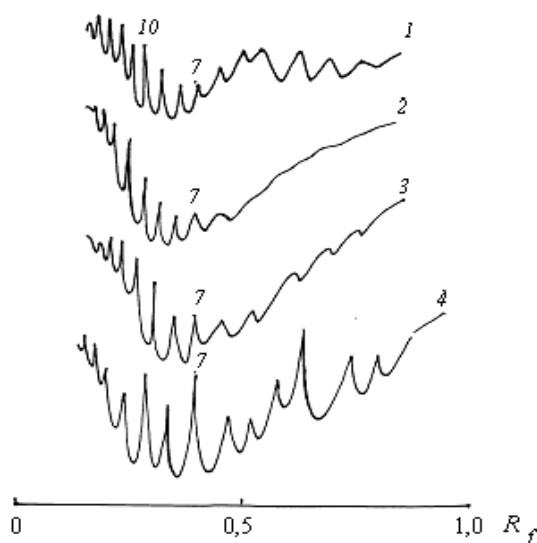


Рис. 6. Денситограммы нонилфенолэтоксилатов в фильтратах при нагрузке на активном угле по органическому веществу ( $W$ , ед.ХПК/г) в системе 1: 1 – 580; 2 – 800; 3 – 865; 4 – 1000

При дальнейшем увеличении длительности работы указанной системы ( $W = 800$  мгХПК/г) в фильтрат продолжают поступать более гидрофильные гомологи с  $nEO > 7$  и практически отсутствуют гомологи с низкой степенью оксиэтилирования (кривая 2). При этом образующаяся смесь

органических соединений в общем балансе достаточно гидрофильна, как видно из изотермы адсорбции и оценки величины изменения свободной энергии Гиббса с 26,98 до 15 кДж/моль (табл. 3). Резкое снижение величины  $-\Delta G_a^0$  после I секции системы 1 приводит к существенному увеличению ресурса работы II секции. В результате такого сочетания повышается общая эффективность работы этой системы.

При увеличении нагрузки от 865 до 1000 ед.ХПК/г (рис. 6, кривые 3, 4) в фильтрате появляются сначала незначительные количества гомологов с  $nEO < 6$ , а затем происходит и более резкое их возрастание. Увеличение количества гидрофобных гомологов тормозит, по всей вероятности, процесс биодеструкции адсорбированных соединений, и на выходных кривых динамического фильтрования зафиксирован проскок NPhEO в фильтрат после II секции системы 1.

Несколько иная картина наблюдается при фильтровании раствора NPhEO через систему 2 после предварительной окислительной обработки озоном. Ранее нами было показано, что раствор NPhEO в умягченной водопроводной воде целесообразно обрабатывать дозой озона 7 – 13 мг/дм<sup>3</sup>. При этом исходная концентрация соединения уменьшается примерно в два раза. Такой режим окисления был выбран в соответствии с результатами биотестирования и данными работы [18].

Качественный анализ раствора после окисления методом ТСХ (рис. 7, кривая 1) показывает, что при выбранном режиме озонирования в растворе существенно увеличивается содержание гомологов с  $nEO < 5$  и уменьшается содержание таковых с  $nEO > 6$ . Дальнейший анализ фильтратов методом ТСХ проводили при нагрузках на АУ по органическому веществу 975 и 1080 ед.ХПК/г угля в разных частях системы 2. Полученные денситограммы представлены на рис. 7.

Анализ фильтрата после контакта с углем в течение 25 мин ( $W = 975$  ед. ХПК/г) (кривая 2) показал, что в растворе практически отсутствуют гомологи с  $nEO = 6 - 11$ , но имеется достаточное количество гомологов с  $nEO = 3 - 5$ . После контакта с углем в течение 35 мин ( $W = 1080$  ед.ХПК/г) (кривая 3) фиксируется небольшое количество веществ с  $nEO = 6 - 13$ , но остаются еще в достаточном количестве гомологи с  $nEO = 3 - 5$ . Дальнейший контакт фильтрата с АУ (60 мин) приводит к появлению неидентифицированной смеси веществ без характерных пиков.

Таким образом, озонирование существенно повышает содержание гомологов с низкой степенью окисэтилирования и, соответственно, с меньшей растворимостью, что должно тормозить биодеструкцию. Такое влияние озонирования отражается и на изменении величины  $-\Delta G_a^0$

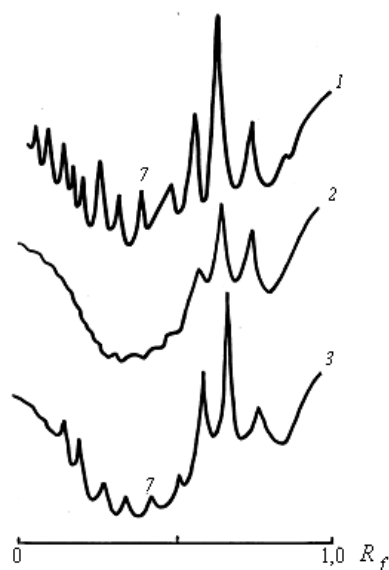


Рис. 7. Денситограммы нонилфенолэтоксилатов в фильтрах при различной нагрузке на активном угле по органическому веществу в системе 2: 1 – исходный раствор нонилфенолэтоксилата после обработки озоном; 2 –  $W = 975$  ед.ХПК/г,  $\tau = 25$  мин; 3 –  $W = 1080$  ед.ХПК/г,  $\tau = 35$  мин

Как видно из данных табл. 2, величина  $-\Delta G_a^0$  в случае озонирования воды возрастает на  $\sim 3$  кДж/моль и практически не изменяется при фильтровании раствора через I секцию системы 2. Более того, после фильтрования раствора через II секцию указанная величина возрастает еще на 3,5 кДж/моль. Это увеличение становится понятным, если рассмотреть денситограммы 2 и 3 (рис.7) фильтра после I и II секций системы 2. Как видно, в фильтрате фиксируется повышенное содержание более гидрофобных гомологов с  $nEO < 5$ . В соответствии с высказанной нами гипотезой общая эффективность биосорбционного процесса в системе 2 должна снижаться по сравнению с системой 1. Кроме того, в III секции системы 2 процесс должен протекать менее эффективно, нежели во II секции.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о зависимости эффективности биосорбционного процесса от величины изменения свободной энергии адсорбции Гиббса смеси органических веществ на АУ, а также значительно упростить определение рациональных условий предварительного окисления органических соединений перед биосорбцией.

**Резюме.** Вивчено процес тривалого динамічного фільтрування на активованому вугіллі в двох біосорбційних системах – без попередньої окислювальної обробки вихідної речовини і після озонування. Показано, що при однаковому навантаженні на активоване вугілля по органічній речовині ефективність процесу біосорбції після попереднього озонування в 2,3 рази менше, ніж без попередньої обробки, що корелює зі зміною вільної енергії адсорбції.

*N.A. Klimenko, L.V. Nevyunnaja,  
Yu.V. Sydorenko, O.G. Shvydenko, Ju.A. Shvadchyna*

## **INFLUENCE OF SURFACTANTS PRELIMINARY OXIDATION ON BIOSORPTION EFFICIENCY AT ACTIVATED CARBON**

### Summary

The process of continuous dynamic filtration at activated carbon in two biosorption systems – after ozonation and without initial substance preliminary oxidation treatment. It is shown that at equal loading at activated carbon the efficiency of biosorption process after preliminary ozonation is 2 – 3 times less than without preliminary processing, that correlates with free energy change of adsorption.

1. *Сироткин А.С., Кошкина Л.Ю., Ипполитов К.Г., Емельянов В.М.* // Биотехнология. – 2002. – №1. – С.54 – 60.
2. *Goel S.H., Reymond M., Bouwer E.J.* // J. Amer. Water Works Assoc. – 1995. – **87**, N 1. – P.90 –105.
3. *Siddiqui M.S., Amy G.L., Murphy B.D.* // Water Res. – 1997. – **31**, N 12. – P.3098 –3106.
4. *Volk C., Renner P., Paillard H., Joret J.C* // Ozone: Sci. Eng. – 1993. – **15**, N 5. – P.389 – 404.
5. *Nishijima W., Kim W.H., Shoto E., Okada M.* // Water Sci. and Technol. – 1998. – **38**, N 6. – P.163 –169.
6. *Wrickle B., Petzoldt H., Heiser H., Bornmann K.* // Advances in Slow Sand and Alternative Biological Filtration / Eds. N. Graham, R. Collins. – New York: John Wiley & Sons, 1996.– P. 37– 41.
7. *Chang E.E., Liang C.H., Ko Y.W., Chiang P.C.* // Ozone: Sci. Eng. – 2002. – **24**, N5.– P. 357 – 367.

8. *Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Alvarez P.M.* //Ind. Eng. Chem.Res. – 2000. – **39**, N7. – P.2221 – 2227.
9. *Бурсова С.Н., Жаворонкова В.И., Мусеева Р.Ф.* // Водоснабж. и сан.техника. – 1990. – №7. – С.5 – 7.
10. *Martienssen M.* //Water Res. – 2000. – **34**, N6. – P.3917 – 3929.
11. *Ahel M., Giger W., Koch M.* // Ibid. – 1994. – **28**, N5. – P.1131 –1147.
12. *Klimenko N., Winther-Nielsen M., Smolin S. et al.* // Ibid. – 2002.– **36**, N20. – P.5132 – 5140.
13. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т. М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
14. *Гончарук В.В., Смолин С.К., Клименко Н.А. и др.* // Химия и технология воды. – 2003. – **25**, №4.– С.320 – 333.
15. *Narkis N., Schneider-Rotel M.* //Water Res.–1980.– **14**, N 9.– P.1225 – 1232.
16. *Kitis M., Adams C.D., Kuzhikannil J., Daigger G.T.* // Environ.Sci. and Technol. – 2000.– **34**, N 11.– P.2305 – 2310.
17. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М. и др.* Очистка и повторное использование промышленных сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – С.34.
18. *Левковец И.А., Стародуб Н.Ф., Назаренко В.И., Вакуленко В.Ф. и др.* //Химия и технология воды. – 2003. – **25**, №1. – С.30 – 41.
19. *Панченко Н.П., Клименко Н.А.* //Текстильн. пром-сть. – 1977. – №2. – С.85 – 86.
20. *Кофанов В.И., Венгжен Г.С., Удод В.М., Гвоздяк П.И.* // Химия и технология воды. – 1986. – **8**, №1. – С.71 – 74.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 17.09.2004