

**Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, И.П. Козятник,
М.Л. Малышева, Т.В. Полякова**

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМОВ ОКИСЛЕНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АКТИВНОГО УГЛЯ

Исследованы изменения структурных характеристик и химии поверхности активного угля марки КАУ при различных режимах его окисления. Различия в свойствах полученных окисленных углей определяются условиями их окисления. Обоснована возможность получения активного угля с заданными свойствами для дальнейшего использования в процессах биофильтрации или сорбционной очистки воды в присутствии пероксида водорода или озона.

Известно, что структура и поверхностные свойства активных углей (АУ) играют определяющую роль при очистке природных и сточных вод от многих органических соединений [1 – 3]. В процессах очистки воды основным типом адсорбционных взаимодействий АУ – растворенное органическое соединение является физическая адсорбция, обусловленная силами Ван-дер-Ваальса. Однако наличие кислородсодержащих групп на поверхности АУ вследствие их окисления может существенно влиять на адсорбцию полярных соединений, веществ с высокой или неограниченной растворимостью [4 – 6].

В последние несколько лет большой интерес вызывают исследования связи химической природы поверхности окисленного АУ с его каталитическими свойствами [7,8]. АУ могут служить катализаторами реакций как окислительно-восстановительных, так и кислотно-основных. Так, в [9, 10] показано, что АУ с поверхностными группами на два порядка активнее, чем АУ с однородной поверхностью при окислительной дегидрогенизации спиртов, которая протекает по редокс-механизму. Усиление каталитической роли АУ путем создания функциональных групп на его поверхности детально рассмотрено в [11]. Была установлена корреляция между основностью углеродной поверхности, каталитической активностью гетерогенного разложения пероксида водорода и активностью восстановления кислорода на электродах из порошкообразного АУ. Способность окисленных углей разлагать H_2O_2 часто служит критерием оценки применимости АУ в различных технологических процессах [12].

Наличие на поверхности окисленного АУ поверхностных групп обуславливает разложение озона путем его трансформации в $OH\cdot$ -радикалы.

© Н.А. КЛИМЕНКО, Л.А. САВЧИНА, И.П. КОЗЯТНИК, М.Л. МАЛЫШЕВА,
Т.В. ПОЛЯКОВА, 2008

Это происходит в основном в объеме раствора через радикальную цепную реакцию, инициированную OH^\cdot и HO_2^\cdot . Гидропероксидные ионы появляются вследствие образования H_2O_2 на активных центрах АУ и его дальнейшей диссоциации [6]. Разложение растворенного озона на поверхности окисленного АУ с образованием OH^\cdot -радикалов приводит к эффективному окислению примесей воды [13]. В [14] показано, что способность АУ трансформировать озон в OH^\cdot -радикалы обусловлена, главным образом, площадью поверхности АУ, объемом пор и основностью АУ. В некоторых работах [12] отмечается сходство между каталитическим действием угля и специфического фермента каталазы, что позволяет прогнозировать перспективность использования окисленных АУ в процессах биофильтрации (биосорбции). Кроме того, отмечено, что увеличение количества некоторых кислых функциональных групп и смачиваемости поверхности АУ усиливает фиксацию микроорганизмов [15, 16].

Таким образом, использование окисленных АУ открывает новые возможности интенсификации процессов сорбционной или биосорбционной очистки природных и сточных вод от органических соединений при сочетании их с пероксидом водорода или озоном. Однако многообразие связей кислорода на АУ обуславливает то, что даже на одном и том же образце функциональные группы поверхности могут существенно отличаться в зависимости от условий процессов окисления и использования. Поэтому желательно определять количество и качество образующихся функциональных групп на АУ при различных условиях их окисления и применения.

Необходимо отметить, что количество и тип поверхностных групп на АУ определяется природой окислителя и методом окисления АУ. Наиболее легкие пути окисления поверхности АУ – это использование растворов азотной кислоты, пероксида водорода, персульфата аммония или газов (воздуха, кислорода или озона) [3, 17 – 22]. Мокрое окисление АУ приводит в некоторых случаях к уменьшению удельной поверхности и объема пор. Так, в [23] отмечено, что при окислении активированного угольного волокна азотной кислотой уменьшается удельная поверхность и общий объем пор на 5 – 8% вследствие их блокирования или разрушения с образованием новых поверхностных комплексов. Такое же уменьшение удельной поверхности по БЭТ и объема микропор было отмечено и в ряде других работ [24 – 26]. Предполагается, что блокирование пор может быть обусловлено образованием гумусовых соединений при окислении [20, 27]. Однако следует отметить, что изменение структуры АУ и химии его поверхности при окислении в значительной мере зависит и

от исходного материала, из которого получен АУ. Так, в [28] отмечено некоторое увеличение пористости и $S_{\text{БЭТ}}$ в отличие от работ [20, 27], в которых авторами использован другой тип АУ. Наиболее наглядно это видно при рассмотрении данных работы [29], в которой для окисления были применены битуминозный уголь ВРЛ и уголь из древесного сырья ВАХ. Окисление последнего приводило к уменьшению $S_{\text{БЭТ}}$ на ~ 40 , общего объема пор на ~ 61 ; объема микропор на $\sim 40\%$. Окисление АУ ВРЛ способствовало возрастанию $S_{\text{БЭТ}}$ на ~ 4 , общего объема пор на $\sim 7,4\%$, а объем микропор практически не изменился. Следовательно, влияние окисления АУ различными окислителями на изменение его структурных характеристик зависит от типа окислителя, технологического режима окисления и вида исходного сырья при получении АУ.

Таким образом, приведенный краткий анализ свойств окисленных углей свидетельствует о перспективности его использования в технологии очистки воды от органических соединений в системах с пероксидом водорода, озоном или иммобилизованными на поверхности АУ микроорганизмами. Однако перед целенаправленным использованием таких углей необходимо установить их структурно-сорбционные характеристики и качественный и количественный составы поверхностных групп. Поэтому целью данной работы было установление изменения структурных характеристик и химии поверхности АУ при различных режимах его окисления и обоснование возможности получения АУ с заданными свойствами для дальнейшего использования в процессах биофильтрации или сорбционной очистки воды в присутствии пероксида водорода или озона.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования использовали уголь марки КАУ, который применяют в фильтрах для очистки питьевых и сточных вод. Окисление этого угля осуществляли азотной кислотой и пероксидом водорода в соответствии с методиками, описанными в [22, 24]. Окисление азотной кислотой проводили в аппарате Сокслета [24]. В круглодонную колбу емкостью 250 см^3 помещали 200 см^3 5 М HNO_3 и нагревали до кипения. Аппарат Сокслета объемом 100 см^3 с 9 г АУ был расположен над колбой с кипящей кислотой и соединен с конденсатором. Процесс осуществляли в течение 3 ч для одного образца АУ и в течение 9 ч – для второго (с перерывами). Полученные образцы углей были промыты дистиллированной водой до нейтрального значения рН, высушены при 110°C в течение 24 ч и помещены в эксикатор.

Окисление пероксидом водорода осуществляли путем смешения 10 г АУ с 250 см^3 $1 \text{ М H}_2\text{O}_2$ при комнатной температуре до полного разложения пероксида, что определяли по прекращению выделения пузырьков газа. Образец был промыт дистиллированной водой до нейтрального значения рН, высушен при 110°C в течение 24 ч и помещен в эксикатор [22].

АУ, которые были использованы в нашей работе, характеризовали по показателям их пористой структуры и химии поверхности. Пористую структуру углей определяли по изотермам адсорбции – десорбции азота при 77 К, измеренным при помощи Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System (Quantachrome Corporation). Изотермы использовали для расчета величин площади поверхности S , общего объема пор V_a , объема микропор сорбента $V_{\text{ми}}$. Все приведенные выше параметры рассчитаны, согласно теории функциональной плотности, по t -методу, а также по моделям БЭТ и Дубинина-Радушкевича.

Для альтернативной оценки структурно-адсорбционных характеристик образцов АУ был использован метод измерения адсорбции из водного раствора стандартного адсорбата n -хлоранилина [30], позволяющего достаточно точно оценивать удельную поверхность, которая совпадает с удельной поверхностью, определенной по адсорбции паров n -гексана и тепловой десорбции аргона. Структурно-адсорбционные характеристики образцов АУ были определены по t -методу также с использованием n -хлоранилина [30]. Применение этого метода правомерно при условии, что изотермы адсорбции на изучаемом и стандартных сорбентах являются подобными. Это обеспечивается при условии идентичной химической природы поверхности обоих сорбентов. В основу метода положено представление, что среднестатистические толщины адсорбционного слоя на стандартном и исследуемом адсорбентах при равных относительных равновесных концентрациях C_p/C_s (где C_p – равновесная концентрация адсорбата, C_s – растворимость его в воде) одинаковы. В этом случае зависимость объема адсорбированного вещества от относительной концентрации является единой для всех сорбентов одинаковой химической природы. Универсальную кривую $t = f(C_p/C_s)$ рассчитывают из изотермы стандартного адсорбата на стандартном адсорбенте для всех идентичных сорбентов.

Количество поверхностных групп АУ определяли, используя сокращенную версию метода титрования по Бему [31]. Определение карбонильных групп с применением этоксилата натрия не проводили. Три образца высушенного АУ (~ 1,0 г каждый) помещали в три колбы, заливая в каждую соответственно по 25 см³ 0,1 М раствора NaOH, Na₂CO₃ и NaHCO₃. Образцы выдерживали в течение 24 ч при непрерывном встряхивании. Затем 10 см³ каждого фильтрата титровали 0,1 М раствором HCl с индикатором метиловым красным. Считается, что гидроксид натрия нейтрализует карбоксильные, фенольные и лактонные группы; карбонат натрия – карбоксильные и фенольные группы; гидрокарбонат натрия – только карбоксильные группы. Общую основность сорбента определяли при взаимодействии образца с 0,1 М раствором HCl, оттитровывая фильтрат 0,1 М раствором NaOH.

ζ -Потенциал частиц АУ находили методом микроэлектрофореза в горизонтальной ячейке закрытого типа на нижнем стационарном уровне. Для этого уголь растирали в фарфоровой ступке до порошкообразного состояния и навеску образца (каждая $\sim 0,2$ г) помещали в коническую колбу емкостью 50 см^3 , в которой находилось 30 см^3 дистиллированной воды. Различные количества $0,1 \text{ М}$ растворов HCl и KOH (от $0,1$ до $2,0 \text{ см}^3$) были добавлены к образовавшейся угольной суспензии для того, чтобы получить необходимое значение рН. Значения рН и ζ -потенциала измеряли через каждые 24 ч.

Результаты и их обсуждение. Изменение структурно-адсорбционных характеристик образцов АУ (неокисленного и окисленных) представлены на рис. 1 и в табл. 1, в которых приведены данные как по адсорбции азота, так и адсорбции *n*-хлоранилина из водных растворов.

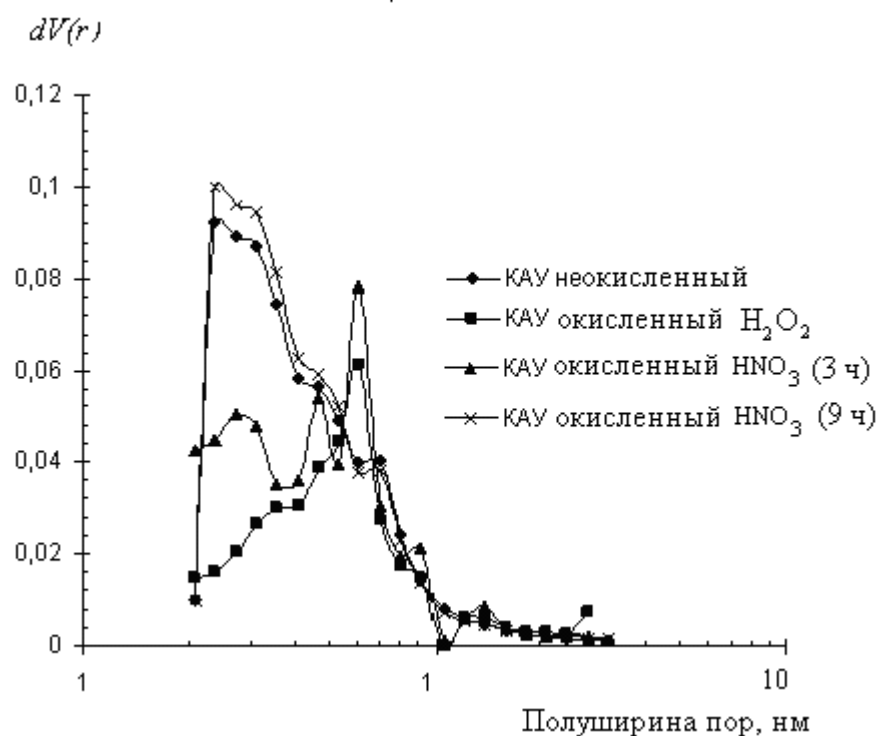


Рис. 1. Распределение пор по размерам для углей марки КАУ

Как видно из табл. 1, данные, полученные этими двумя методами, различаются по $S_{\text{БЭТ}}$ в пределах $1,9 - 5,8\%$, а по поверхности мезопор — в пределах $3,3 - 4,4\%$, что подтверждает правомочность использования растворов *n*-хлоранилина для оценки структурных характеристик АУ.

Таблица 1. Структурно-адсорбционные характеристики образцов АУ

Показатель	КАУ исходный неокисленный	КАУ, окисленный H ₂ O ₂	КАУ, окисленный HNO ₃	
			3 ч	9 ч
S _{БЭТ} , м ² /г по азоту по <i>n</i> - хлоранилину	1036,4	639,5	847,6	1054,0
	1016,4	678,7	876,4	1029,8
S _{вн} , м ² /г по азоту по <i>n</i> - хлоранилину	638,1	446,3	251,9	249,6
	666,7	428,6	243,2	260,7
S _{ми} , м ² /г	398,3	193,2	595,7	804,2
V _а , см ³ /г по азоту по <i>n</i> - хлоранилину	0,49	0,26	0,36	0,42
	0,46	0,25	0,35	0,42
V _{ми} , см ³ /г по азоту по <i>n</i> - хлоранилину	0,17	0,08	0,24	0,24
	0,18	0,07	0,23	0,23

Примечание. S_{вн} – внешняя поверхность мезопор.

При окислении АУ пероксидом водорода и азотной кислотой (в течение 3 ч) наблюдается уменьшение S_{БЭТ} соответственно на 38,3 и 18,2%, а при окислении азотной кислотой в течение 9 ч S_{БЭТ} даже несколько увеличивается. При этом объем микропор у АУ, окисленного H₂O₂, сокращается почти в два раза, а при окислении HNO₃ в обоих случаях увеличивается. Уменьшение эффективной удельной поверхности и общего адсорбционного объема пор АУ при окислении, как показано выше, обусловлено блокированием или разрушением пор при образовании новых поверхностных комплексов или гумусовых соединений [23 – 26]. При более длительном протекании окислительного процесса (HNO₃, 9 ч) образовавшиеся побочные продукты, возможно, вымываются из угля и поверхность угля и объем пор практически не изменяются.

В табл. 2 представлены данные по изменению соотношения объема микропор V_{ми} к общему адсорбционному объему V_а. Там же приведены

данные по уменьшению поверхности мезопор (или внешней поверхности $S_{\text{вн}}$) по сравнению с исходным неокисленным углем.

Таблица 2. Изменение соотношения объема микропор к общему адсорбционному объему пористого пространства АУ в зависимости от способа его окисления

Способ окисления КАУ	$(V_{\text{ми}} / V_{\text{а}}) \cdot 100, \%$	Уменьшение поверхности мезопор при окислении АУ, %
КАУ исходный неокисленный	34,7	–
КАУ, окисленный H_2O_2	30,8	30,0
КАУ, окисленный HNO_3 (3 ч)	66,7	60,5
КАУ, окисленный HNO_3 (9 ч)	57,1	60,9

Как видно из табл. 2, наименьшая доля микропор в АУ наблюдается после окисления H_2O_2 . На этом же угле наблюдается незначительное уменьшение поверхности мезопор. В углях, окисленных HNO_3 , наоборот, доля микропор возрастает, а поверхность мезопор уменьшается. С этой точки зрения, в процессах биофильтрации растворов органических веществ через АУ наиболее целесообразно использовать окисление H_2O_2 , так как при биофильтрации – биорегенерации АУ микропоры угля практически не вовлекаются в процесс биорегенерации [32, 33]. Хотя величина поверхности мезопор и снижается в этом случае, но наличие кислородсодержащих поверхностных групп позволяет получить другие положительные эффекты: улучшить разложение пероксида водорода, введенного в систему при фильтрации для обогащения раствора кислородом; повысить степень фиксации микроорганизмов.

В табл. 3 представлены данные об изменении химии поверхности образцов АУ при различных способах окисления.

Таблица 3. Определение статической обменной емкости (СОЕ) и количества поверхностных групп в образцах угля марки КАУ при различных способах окисления

Способ окисления КАУ	СОЕ, мг-экв/г		Содержание поверхностных групп, мг-экв/г		
	катионная	анионная	карбоксильных	лактонных	фенольных
КАУ исходный неокисленный	0,15	0,46	0,10	отс.	0,05
КАУ, окисленный H ₂ O ₂	0,85	0,44	0,55	0,10	0,20
КАУ, окисленный HNO ₃ (3 ч)	0,85	0,49	0,50	0,05	0,30
КАУ, окисленный HNO ₃ (9 ч)	1,0	0,40	0,70	отс.	0,30

Как видно из табл. 3, окисление АУ практически не приводит к изменению анионообменных свойств угля и существенно увеличивает его катионообменные свойства. На поверхности окисленных углей находятся разнообразные кислородсодержащие функциональные группы, но наибольшая доля их приходится на карбоксильные. Окисление HNO₃ (9 ч) приводит к наибольшему содержанию карбоксильных и фенольных групп.

На рис. 2 представлены кривые зависимости изменения ζ -потенциала частиц угля от рН раствора. Важным параметром, который используется для характеристики электрокинетического поведения частиц на границе раздела фаз твердое тело – жидкость, является условие, когда ζ -потенциал равен нулю (изоэлектрическое состояние). Как видно, заряд всех образцов углей при значениях рН > 5 является отрицательным, отличаясь лишь изменением величины изоэлектрической точки в зависимости от рН.

В табл. 4 представлены значения рН растворов, при которых достигается изоэлектрическая точка частиц образцов АУ.

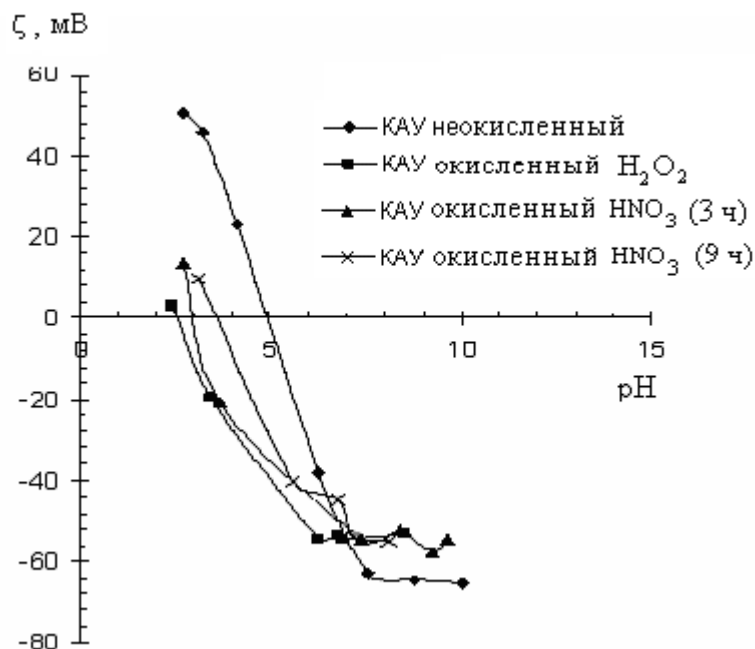


Рис. 2. Зависимость изменения ζ -потенциала частиц угля от pH раствора

Таблица 4. Значения величин pH, соответствующих изоэлектрическому состоянию частиц АУ

pH	Способ окисления КАУ			
	исходный неокисленный	окисленный H ₂ O ₂	окисленный HNO ₃ (3 ч)	окисленный HNO ₃ (9 ч)
Величина pH, соответствующая изоэлектрическому состоянию	4,8	2,6	3,0	3,5

Представленные на рис. 2 и табл. 4 данные свидетельствуют о том, что в общем случае ни один из рассмотренных образцов АУ не является эффективным сорбентом для иммобилизации бактерий, так как изоэлектрическая точка для большинства типов бактерий находится в пределах pH 1,5 – 4. Следовательно, изменение pH в тех пределах, которые харак-

терны для природных вод и большого количества сточных вод, должно оказывать незначительное влияние на количество иммобилизованных бактерий [34]. Однако сложная поверхность бактерий характеризуется различными степенями гидрофобности и различающимися поверхностными зарядами. Поэтому факторы, влияющие на иммобилизацию микроорганизмов на твердых носителях, не могут быть обобщены для всех видов бактерий и носителей. В каждом конкретном случае эффективность иммобилизации микроорганизмов на поверхности определенного типа АУ должна быть оценена отдельно, особенно принимая во внимание то, что основность образцов АУ вследствие окисления практически не изменяется.

Окисленные угли в зависимости от степени окисления поверхности предложено классифицировать по двум типам: Н-тип и L-тип [35]. Н-тип АУ несет положительный заряд в воде, адсорбирует сильные кислоты и является гидрофобным. L-тип отрицательно заряжен в воде, нейтрализует сильные основания и является гидрофильным. Предполагается, что активность L-типа интенсифицируется после длительного контакта с атмосферой при комнатной температуре. Можно предположить, что исследованные нами образцы исходного и окисленных активных углей КАУ относятся к L-типу.

Выводы. Таким образом, проведенный цикл исследований показал, что окисление АУ пероксидом водорода и азотной кислотой (3 ч) приводит к уменьшению эффективной удельной поверхности сорбента. Окисление HNO_3 в течение 9 ч не изменяет величину $S_{\text{БЭГ}}$. При окислении АУ пероксидом водорода сокращается доля микропор в общем адсорбционном объеме пор, а при использовании HNO_3 доля микропор увеличивается и, соответственно, уменьшается удельная поверхность мезопор. Образующиеся поверхностные группы после окисления являются кислотными и существенно увеличивают катионообменную емкость АУ. Анионообменная емкость практически не изменяется. Изоэлектрическая точка всех исследованных образцов АУ лежит в области $\text{pH} < 5$.

С точки зрения перспективности использования окисленного АУ в процессах биофильтрации, для очистки природных и сточных вод наиболее целесообразно осуществлять окисление АУ пероксидом водорода.

Резюме. Досліджено зміни структурних характеристик і хімії поверхні активного вугілля марки КАУ при різних режимах його окислювання. Розходження у властивостях отриманих окислених вугілля обумовлені як властивостями вихідного матеріалу, так і умовами його окислювання. Обґрунтовано можливість одержання активного вугілля із заданими властивостями для подальшого використання в процесах біо-

фільтрування або сорбційного очищення води в присутності пероксиду водню або озону.

*N.A. Klymenko, L.A. Savchyna, I.P. Kozyatnik,
M. L. Malysheva, T.V. Polyakova*

INFLUENCE OF DIFFERENT MODE OF OPERATION ON THE TEXTURAL CHARACTERISTICS CHANGES OF ACTIVATED CARBON

Summary

The changes of the textural characteristics and surface chemistry of the activated carbon (AC) were studied. The differences in the properties of oxidized AC are caused by oxidation conditions. The possibility of AC production with conditioned properties for further use in processes of biofiltration or sorptional purification in presence hydrogen peroxide or ozone is based.

1. *Moreno-Castilla C., Carrasco-Marin F., Parejo-Perez C., Lopez Ramon M.V. // Carbon. – 2001. – 39. – P.869 – 875.*
2. *Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M. // Adv. Colloid Interface Sci. – 1998. – N 76/77. – P.271 – 294.*
3. *Moreno-Castilla C., Lopez Ramon M.V., Carrasco-Marin F. // Carbon. – 2000. – 38. – P.1995 – 2001*
4. *Rodriguez-Reinoso F., Molina-Sabio M., Munecas M.A. // J. Phys. Chem. – 1992. – 96. – P.2707 – 2713.*
5. *Matsumura Y., Yamabe K., Takahashi H. // Carbon. – 1985. – 23. – P. 263 – 271.*
6. *Ahumada E., Lizama H., Orellana F., Suarez C., Huidobro A., Sepulveda-Escribano A., Rodriguez-Reinoso F. // Ibid. – 2002. – 40. – P. 2827 – 2834.*
7. *Salame I.I., Badosz T.J. // J. Colloid and Interface Sci. – 2001. – 240. – P.252 – 258.*
8. *Carrasco-Marin F., Mueden A., Moreno-Castilla C. // J. Phys. Chem. – 1998. – 102. – P. 9239 – 9244.*
9. *Szymanski G.S., Rychlicki G. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1991. – 43, N2. – P. 475 – 479.*
10. *Pereira M.F.R., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L. // Appl. Catal., A. – 2000. – 196, N1. – P. 43 – 54.*
11. *Biniak S., Walczyk M., Szymanski G.S. // Fuel Proc. Technol. – 2002. – 79. – P. 251 – 257.*
12. *Тарковская И.А. Окисленные угли. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.*
13. *Jans U., Hoigne J. // Ozone Sci. Eng. – 1998. – 20, N1. – P. 67 – 90.*

14. *Sanchez-Polo M., von Gunten U., Rivera-Utrilla J.* // Water Res. – 2005. – **39**, N14. – P. 189 – 198.
15. *Liu J., He Z., Wang S.* // New Carbon Mater. – 2002. – **17**, N3. – P. 20 – 24.
16. *Feng X., Dementev N., Feng W., Vidic R., Borguet E.* // Carbon. – 2006. – **44**. – P. 1203 – 1209.
17. *Kolthoff I.M.* // J. Amer. Chem. Soc. – 1932. – **52**, N12. – P. 4473 – 4480.
18. *Sanchez-Polo A., Rivera-Utrilla J.* // Carbon. – 2003. – **41**. – P. 303 – 307.
19. *Staehelin J., Hoigne J.* // Environ. Sci. and Technol. – 1982. – **16**, N10. – P. 676 – 681.
20. *Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J.* // Carbon. – 2005. – **43**. – P. 3132 – 3143.
21. *Szymanski G.S., Karpinski Z., Biniak S., Swiatkowski A.* // Ibid. – 2002. – **40**. – P. 2627 – 2639.
22. *Pereira M.F., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.* // Ibid. – 2003. – **41**. – P. 811 – 821.
23. *Byeoung-Ku Kim, Seung-Kon Ryu, Byung-Joo Kim, Soo-Jin Park.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2006. – **302**. – P.695 – 697.
24. *Coelho C., Oliveira A.S., Pereira M.F.R., Nunes O.C.* // J. Hazardous Materials, B. – 2006. – **138**. – P. 343 – 349.
25. *Strelko V.Jr., Malik D.J.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2002. – **250**. – P. 213 – 220.
26. *Haydar S., Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Joly J.P.* // Carbon. – 2003. – **41**. – P. 387 – 395.
27. *Saha B., Tai M.H., Streat M.* // Trans. IChemE. – 2001. – **79 (B)**. – P. 211 – 217.
28. *Garcia T., Murillo R., Cazorla-Amoros D., Mastral A.M., Linares-Solano A.* // Carbon. – 2004. – **42**. – P. 1683 – 1689.
29. *Yehya El-Sayed, Teresa J. Badosz.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – **273**. – P. 64 – 72.
30. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
31. *Воейт Н.Р.* // Carbon. – 2002. – **40**. – P. 145 – 149.
32. *Клименко Н.А., Савчина Л.А., Сидоренко Ю.В., Врубель Т.Л.* // Химия и технология воды. – 2005. – **27**, №4. – С. 1–17.
33. *Клименко Н.А., Савчина Л.А., Самсоны-Тодоров А.О., Козятник И.П.* // Там же. – 2005. – **27**, №4. – С. 1–17.
34. *Harden V., Harris I.* // J. Bacteriol. – 1953. – **65**. – P. 198 – 202.
35. *Chiang H.-L., Huang C.P., Hiang P.C.* // Chemosphere. – 2002. – **47**. – P. 257 – 265.

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

Поступила 11.07.2007