

**Т.В. Полякова, Н.А. Клименко, Л.А. Савчина,  
Е.А. Самсоны-Тодорова**

## **ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ АКТИВНОГО УГЛЯ НА АДСОРБЦИЮ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

*Исследована адсорбция торфяных фульвокислот из водных нейтральных растворов на неокисленном и окисленном активном угле в динамических условиях. Определена доля биологически доступного органического углерода в величине общего органического углерода в процессе биофильтрации. Показано, что генерация биологически доступного органического углерода на окисленном угле начинается раньше, чем на неокисленном, и приводит к большей удельной динамической адсорбционной емкости угля по фульвокислотам.*

**Ключевые слова:** активный уголь, адсорбция, биологически доступный органический углерод, биологически стабильная вода, торфяные фульвокислоты.

**Введение.** Известно, что растворенные природные органические соединения (ПОС) являются причиной цветности воды, прекурсорами образования галогенсодержащих продуктов обеззараживания, обуславливают вторичное загрязнение воды продуктами жизнедеятельности микроорганизмов при транспортировании воды через распределительные сети.

В процессах коагуляции, седиментации и фильтрации сквозь скорые фильтры часть ПОС удаляется [1]. Степень удаления ПОС в большинстве случаев составляет ~ 60 – 70% [2]. Наиболее эффективно в вышеупомянутых процессах удаляются гуминовые кислоты вследствие их более высокой молекулярной массы, в то время как фульвокислоты (ФК) извлекаются хуже [2 – 3].

Очистка воды от фульвокислот на гранулированном активном угле (АУ) [4 – 5], который обладает способностью удалять различные примеси воды (ПОС, тригалогенметаны, запах, цветность и др.), является одним из наиболее эффективных методов. Однако использование АУ – это довольно дорогостоящий процесс, поэтому предварительная трансформация ПОС в биodeградируемые соединения позволяет снизить затраты вследствие увеличения ресурса работы фильтра с АУ благодаря развитию на его поверхности биопленки и совмещению, таким образом, процессов адсорбции и биodeградации [6 – 7].

Наиболее распространенный метод трансформации ПОС в биodeградируемую форму – озонирование раствора перед фильтром с АУ [8 – 9].

© Т.В. ПОЛЯКОВА, Н.А. КЛИМЕНКО, Л.А. САВЧИНА, Е.А. САМСОНЫ-ТОДОРОВА, 2011

Однако повышения эффективности работы угля за счет развития микробиологической активности можно достичь и иным путем, используя каталитические возможности АУ при его модификации. Так, использование адсорбционно-каталитических процессов на модифицированных соединениями железа АУ позволило существенно повысить сорбционную емкость последних [1, 9]. Вероятно, каталитическое окисление органических примесей при фильтровании через адсорбционный фильтр также может вызывать их частичную трансформацию в биodeградируемую форму, что приведет к повышению эффективности работы АУ в нижележащих слоях фильтра.

Ранее нами было показано [10], что использование окисленных форм АУ при извлечении ФК в равновесных условиях из водных растворов приводит к увеличению сорбционной емкости угля на ~ 30% вследствие протекания протолитических каталитических процессов на поверхности АУ. При этом можно ожидать, что в результате этих процессов часть ФК в растворе будет трансформироваться в более биологически доступные соединения. В этом случае в динамических условиях можно ожидать повышения эффективности работы сорбционного фильтра, т.е. продления ресурса его работы. Однако этот процесс до настоящего времени практически не изучен.

Цель данной работы – установление возможности трансформации ПОС (на примере фульвокислот) в процессе фильтрования их раствора через модифицированный (окисленный) и немодифицированный активные угли с образовавшейся на их поверхности нативной биопленкой и влияние трансформации ПОС на эффективность работы углей.

**Методика эксперимента.** В качестве объекта исследования использовали ФК, полученные по методу Форсита [11] из торфа. Растворы ФК готовили на водопроводной воде.

В работе также использовали косточковый активный уголь марки КАУ. Исходная неокисленная форма этого угля обозначена как КАУ-Н. Окисление угля проводили пероксидом водорода в соответствии с методиками, описанными в [12 – 13]. Окисленная форма угля КАУ обозначена как КАУ-О. Угли, которые применяли в работе, характеризовали по показателям их пористой структуры и химии поверхности. Пористую структуру углей определяли по изотермам адсорбции–десорбции азота, измеренным при 77 К на приборе Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System ("Quantachrome Corp.", США). Изотермы использованы для расчета величин общей площади ( $S_{\text{об}}$ ), эффективной поверхности ( $S_{\text{эф}}$ ), общего адсорбционного объема пор  $V_{\text{а}}$ , объема микропор сорбента  $V_{\text{ми}}$ .

Количество поверхностных групп и статическую обменную емкость (СОЕ) АУ находили при помощи сокращенной версии метода титрования по Бему [14]. Характеристики использованных образцов АУ приведены в табл. 1.

Общий органический углерод (ООУ в мгС/дм<sup>3</sup>) анализировали методом каталитического сжигания при 800°С на приборе Shimadzu TOC-V CSN (Япония).

Определение биологически доступного органического углерода (БДОУ) проводили согласно методике, описанной в [15 – 16]. При этом использовали биологически активный песок, отобранный из скорых фильтров Днепровской водопроводной станции.

Таблица 1. Структурно-сорбционные характеристики образцов активных углей

Характеристика	КАУ-Н	КАУ-О
$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	1036	640
$S_{эф}$ , м <sup>2</sup> /г	638	446
$V_a$ , см <sup>3</sup> /г	0,49	0,26
$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г	0,17	0,08
Катионная СОЕ, мг-экв/г	0,15	0,85
Анионная СОЕ, мг-экв/г	0,46	0,44
Кол-во поверхностных групп, мг-экв/г		
карбоксильные	0,10	0,55
лактонные	0	0,10
фенольные	0,05	0,20

Характеристики процесса равновесной адсорбции ФК на АУ рассчитывали по уравнениям Фрейндлиха (константы  $K_F$  и  $1/n$ ) и Лэнгмюра (предельная величина равновесной удельной адсорбции  $a_\infty$  и константа  $K_L$ ), а также по методу "условного компонента" (стандартное изменение свободной энергии адсорбции –  $\Delta G_a^0$ ) [17].

Динамическую адсорбцию осуществляли на колонках, загруженных углем КАУ-Н или КАУ-О. Работу колонки характеризовали следующими показателями: высота слоя угля – 60, диаметр колонки – 2 см, скорость фильтрования раствора –  $5,0 \pm 0,5$  м/ч. Содержание ФК в фильтрате контролировали в трех точках адсорбционного фильтра (на входе в слой, в середине слоя на расстоянии 30 см от входа и на выходе из слоя).

**Результаты и их обсуждение.** В первой серии экспериментов была измерена равновесная адсорбция ФК из водных растворов на КАУ-Н и КАУ-О, а также получены сведения по динамическому фильтрованию растворов ФК через слой этих углей. На рис. 1 показаны изотермы ад-

сорбции торфяных фульвокислот на КАУ-Н и КАУ-О. Данные, полученные при обработке результатов на основе моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха, приведены в табл. 2.

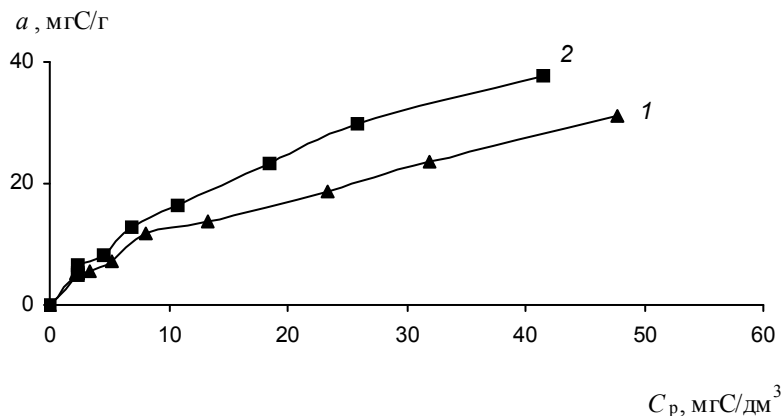


Рис. 1. Изотермы адсорбции фульвокислот на КАУ-Н (1) и КАУ-О (2)

Таблица 2. Влияние окисления поверхности активного угля на изменение параметров равновесной адсорбции фульвокислот на активных углях

Система	$a_{\infty}$ , мг С/г	$K_L$	$-\Delta G_a^0$ , кДж/моль	$K_F$	$1/n$
КАУ-Н + ФК	41,1	0,047	20,6	3,0	0,33
КАУ-О + ФК	58,5	0,040	20,5	3,2	0,44

Величины стандартной свободной энергии адсорбции ФК ( $-\Delta G_a^0$ ) для обоих углей практически одинаковы и не превышают 20,5 – 20,6 кДж/моль.

На рис. 2 показаны выходные кривые фильтрования растворов ФК сквозь КАУ-Н и КАУ-О.

Характеристики равновесной величины адсорбции ФК из изотерм адсорбции взяты для тех же усредненных величин концентрации ФК, которые были определены в растворе на выходе из слоя в процессе динамического фильтрования.

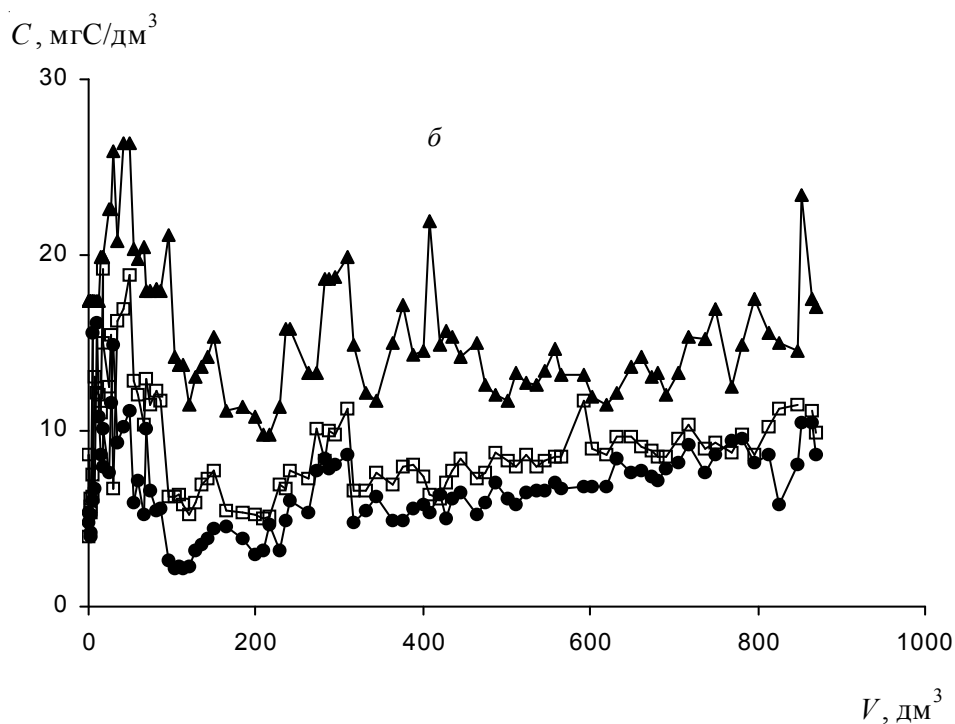
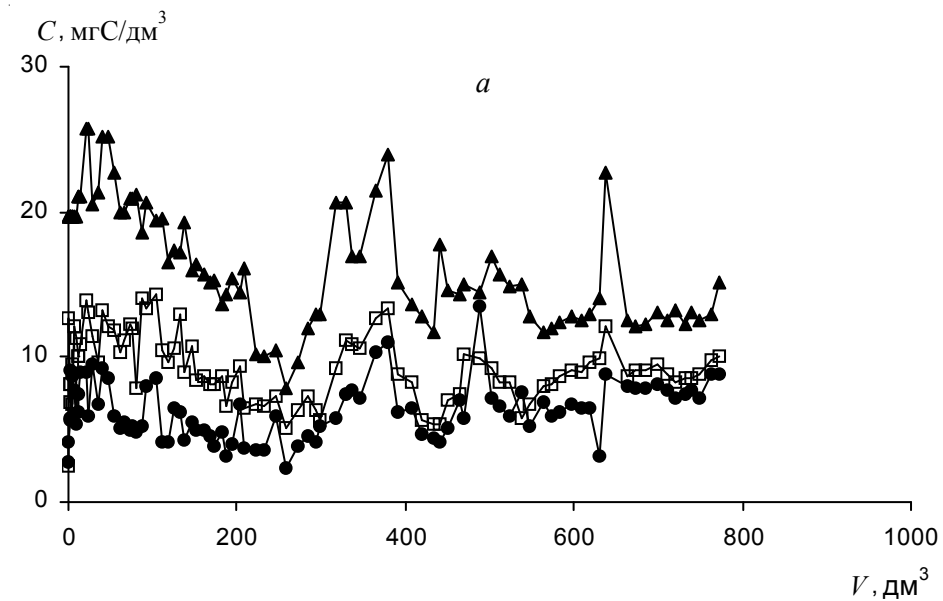


Рис. 2. Выходные кривые фильтрования растворов фульвокислот сквозь КАУ-Н (а) и КАУ-О (б): ▲ – исходный раствор; □ – высота слоя 30 см; ● – то же 60 см

В табл. 3 сопоставлены характеристики динамической и равновесной адсорбции ФК на различных по высоте слоях неокисленного и окисленного углей.

Таблица 3. Сопоставление динамической и равновесной адсорбции фульвокислот из водных растворов на различных по высоте слоях активных углей при фильтровании растворов фульвокислот

Показатель	КАУ-Н	КАУ-О
Концентрация ФК на входе в слой АУ высотой 0 – 30 см ( $C_1^0$ ), мг С/дм <sup>3</sup>	14,0	12,5
Концентрация ФК на выходе из слоя АУ высотой 0 – 30 см ( $C_2^0$ ), мг С/дм <sup>3</sup>	4,0	3,8
Величина $a_p$ , соответствующая концентрации $C_2^0$ , мг С/г	7,0	7,6
Величина $a_d$ в слое АУ высотой 0 – 30 см, мгС/г	114,7	149,7
Концентрация ФК на выходе из слоя АУ высотой 30 – 60 см ( $C_2^1$ ), мг С/дм <sup>3</sup>	1,2	1,4
Величина $a_p$ , соответствующая концентрации $C_2^1$ , мг С/г	2,2	3,1
Величина $a_d$ в слое высотой 30 – 60 см, мг С/г	49,3	31,5
Отношение $a_d/a_p$ для слоя 0 – 30 см	16,2	19,6
для слоя 30 – 60 см	21,9	10,1
Суммарная $a_d$ , мг С/г	164,0	181,2

Примечание.  $a_p$  – Равновесная удельная адсорбция,  $a_d$  – динамическая удельная адсорбция.

Известно, что при длительном фильтровании нестерильных растворов органических веществ через слой АУ на нем образуется нативная биопленка [18 – 19]. Вследствие этого ресурс работы АУ существенно возрастает, и величина динамической удельной адсорбции в слое биологически активного угля (БАУ) превышает величину равновесной удельной адсорбции за счет спонтанной биорегенерации АУ в процессе фильтрования. Поэтому изучаемый процесс можно рассматривать как биофильтрование.

Из табл. 3 видно, что в слое АУ высотой 30 см величина  $a_d$  для КАУ-О превышает таковую для КАУ-Н на 23,4%, хотя соответствующее превышение величины  $a_p$  составляет всего ~ 8%. Иная картина наблюдается в следующем по направлению фильтрования слое БАУ. В слое высотой от 30 до 60 см величина  $a_d$  на КАУ-Н на ~36% выше, чем на КАУ-О, в то время как  $a_p$  на КАУ-Н на ~28% ниже, чем на КАУ-О.

Различный эффект биофильтрования на неокисленном и окисленном углях более наглядно виден при сопоставлении отношения величины  $a_d$

к величине  $a_p$  для обоих типов углей. В [16] показано, что, чем выше это соотношение, тем больше вклад биологической составляющей в общую эффективность биофильтрации.

Таким образом, анализ приведенных данных показывает, что в первом по ходу фильтрования слое БАУ вклад биологической составляющей в общую эффективность процесса биофильтрации для окисленного угля больше, чем для неокисленного. В следующем слое БАУ наблюдается обратная зависимость: вклад биологической составляющей для неокисленного угля существенно выше, чем для окисленного, несмотря на меньшее значение  $a_p$ .

Для объяснения наблюдаемых эффектов были проведены эксперименты по определению изменения доли БДОУ в величине ООУ в процессе биофильтрации.

Известно [16], что эффективность биофильтрации раствора органических веществ через слой БАУ определяется именно долей БДОУ в общей величине ООУ: чем выше БДОУ – тем больше вклад биологической составляющей в эффективность биофильтрации. В табл. 4 приведены усредненные данные о содержании БДОУ в фильтруемом растворе ФК в различных частях адсорбционного фильтра на неокисленном и окисленном углях.

Таблица 4. Количество образующегося биологически доступного органического углерода в различных по высоте слоях биологически активных углей

Высота слоя сорбента, см	КАУ-Н			КАУ-О		
	ООУ	БДОУ	БДОУ, % от ООУ	ООУ	БДОУ	БДОУ, % от ООУ
	мг С/дм <sup>3</sup>			мг С/дм <sup>3</sup>		
0	11,2	1,0	9,1	12,1	1,6	12,9
0 – 30	9,7	0,9	9,4	11,9	2,6	22,4
30 – 60	9,6	1,5	15,8	7,6	0,7	9,3

Как видно из табл. 4, на угле КАУ-Н генерация БДОУ во второй части биосорбционного фильтра по ходу фильтрования происходит более интенсивно, чем в первой. Это подтверждает и сопоставление данных по отношению величин  $a_d/a_p$ , которое изменяется от 16,2 до 21,9, т.е. свидетельствует об усилении биологического фактора в общей эффективности процесса. Иная картина наблюдается в случае КАУ-О. Значительная часть БДОУ образуется в первой части биосорбционного фильтра, что приводит к тому, что отношение  $a_d/a_p$  на этом участке почти в два раза больше, чем в последующем слое.

Таким образом, генерация БДОУ на окисленном угле начинается раньше, чем на неокисленном, и приводит к большей удельной динамической адсорбционной емкости (181,2 мгС/г против 164,0 мгС/г (см. табл. 1).

Это свидетельствует о том, что на окисленном угле благодаря трансформации части ФК в первых слоях адсорбционного фильтра в биологически доступную форму биологические процессы протекают более интенсивно и содержание БДОУ в воде на выходе из фильтра с окисленным углем в два раза ниже, чем после фильтра с неокисленным углем.

Именно содержание БДОУ в воде, подвергающейся дальнейшему обеззараживанию хлором, определяет количество образующихся хлорорганических продуктов и вторичное микробное загрязнение питьевой воды при ее транспортировании. Таким образом, можно заключить, что использование окисленного угля в адсорбционных фильтрах для глубокой очистки питьевой воды от органических соединений позволяет получить более биологически стабильное качество воды. Для иллюстрации этого заключения в следующей серии опытов через КАУ-О фильтровали водопроводную воду, в которой исходное содержание БДОУ составляло 0,35, а ООУ – 6,9 мг С/дм<sup>3</sup>. Результаты опытов представлены на рис. 3 и в табл. 5.

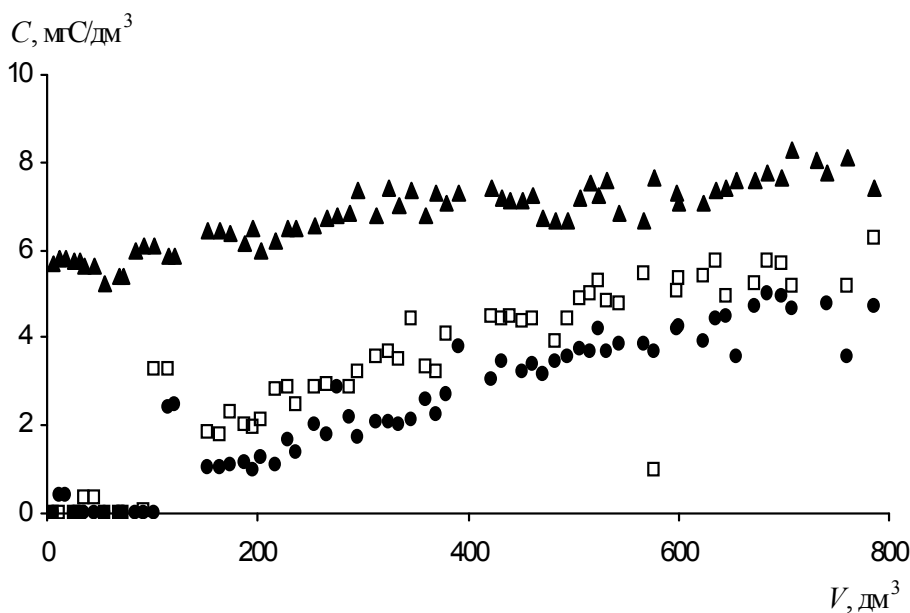


Рис. 3. Выходные кривые фильтрования водопроводной воды сквозь КАУ-О: ▲ – исходная вода; □ – высота слоя 30 см; ● – то же 60 см



Таблица 5. Изменение содержания ООУ и БДОУ в водопроводной воде, профильтрованной через слой окисленного угля

Высота слоя КАУ-О, см	ООУ	БДОУ
	мг С/дм <sup>3</sup>	
0	6,9	0,35
30	5,5	0
60	4,0	0

Как видно из табл. 5, уже при длине слоя 30 см БДОУ в воде отсутствует, т.е. вода биологически стабильна.

**Выводы.** В результате проведенных исследований оценен вклад биологической составляющей в общую эффективность процесса фильтрования раствора ФК сквозь слой неокисленного и окисленного углей. Генерация БДОУ на окисленном угле начинается раньше, чем на неокисленном, что приводит к большей удельной динамической адсорбционной емкости АУ. Поскольку содержание БДОУ в воде на выходе из фильтра с КАУ-О ниже, чем после фильтра с КАУ-Н, можно рекомендовать использование окисленного угля в адсорбционных фильтрах для глубокой очистки питьевой воды от органических соединений для получения воды биологически стабильного качества.

**Резюме.** Досліджено адсорбцію торф'яних фульвокислот з водних нейтральних розчинів на неокисненому та окисненому активному вугіллі у динамічних умовах. Визначена частка біологічно доступного органічного вуглецю у величині загального органічного вуглецю в процесі біофільтрування. Показано, що генерація біологічно доступного органічного вуглецю на окисненому вугіллі починається раніше, ніж на неокисненому, і призводить до більшої питомої динамічної адсорбційної ємності вугілля за фульвокислотами.

*T.V. Poliakova, N.A. Klymenko, L.A. Savchyna, O.O. Samsoni-Todorova*

#### THE EFFECT OF ACTIVE CARBON OXIDATION ON THE FULVIC ACIDS ADSORPTION FROM WATER SOLUTIONS AT DYNAMIC CONDITIONS

##### Summary

The adsorption of peat fulvic acids from water solution on the oxidized and nonoxidized activated carbon in dynamic conditions was investigated.

A part of total organic carbon value defined as biodegradable organic carbon was evaluated at biofiltration processes. It is shown that the generation of BDOC on the oxidized carbon is beginning earlier than on the nonoxidized one.

1. *Cheng W., Dastgheib S.A., Karanfil T.* // Water Res. – 2005. – **39**. – P. 2281–2290.
2. *Randtke S.J.* // J. Amer. Water Works Assoc. – 1988. – **80**, N5. – P. 40–56.
3. *Amy G.L., Sierk R.A., Bedessem J. et al.* // Ibid. – 1992. – **84**, N6. – P. 67–75.
4. *Nishijima W, Speitel Jr.* // Chemosphere. – 2004. – **56**. – P. 113–119.
5. *Goksen Capar, Ulku Yetis.* // Water Res. – 2002. – **36**. – P. 1379–1384.
6. *Gorenflo A., Li Y., Frimmel F.H.* // Chem. Ing. Technol. – 2002. – **74**, N4. – P. 512–517.
7. *Клименко Н.А., Невинная Л.В., Сидоренко Ю.В. и др.* // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, №1. – С. 27–41.
8. *Nishijima W, Fahmi, Mukaidani T., Okada M.* // Water Res. – 2003. – **37**. – P. 150–154.
9. *Takuji Yamamoto, Seond Ick Kim, Jintawat Chaichanawong et al.* // Appl. Catal., B. – 2009. – **88**. – P. 455–461.
10. *Полякова Т.В., Клименко Н.А., Савчина Л.А.* // Химия и технология воды. – 2011. – **33**, №1. – С.36–44.
11. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.
12. *Pereira M.F., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.* // Carbon. – 2003. – **41**. – P. 811–821.
13. *Coelho C., Oliveira A.S., Pereira M.F.R., Nunes O.C.* // J. Hazard. Materials, B. – 2006. – **138**. – P. 343–349.
14. *Boehm H.P.* // Carbon. – 2002. – **40**. – P. 145–149.
15. *Trulleyova S., Rulik M.* // Sci. Total Environ. – 2004. – **332**. – P. 253–260.
16. *Козятник И.П., Клименко Н.А., Савчина Л.А.* // Химия и технология воды. – 2010. – **32**, №3. – С. 263–273.
17. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г.* Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
18. *Гончарук В.В., Козятник И.П., Клименко Н.А., Савчина Л.А.* // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, №6. – С. 546–559.
19. *Клименко Н.А., Савчина Л.А., Самсоны-Тодоров А.О., Козятник И.П.* // Там же. – 2006. – **28**, №4. – С. 356–369.

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

Поступила 04.02.2011