

**Н.А. Клименко, Л.А. Савчина, И.П. Козятник,
Ю.В. Топкин, Т.В. Полякова**

ВЛИЯНИЕ ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВНОГО УГЛЯ И ЕГО СТРУКТУРЫ НА АДсорбЦИЮ ФУЛЬВОКИСЛОТ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Количественно оценено влияние химии поверхности и структуры активного угля на адсорбируемость фульвокислот из водных растворов. Для оценки энергии адсорбции различных фракций фульвокислот использован метод "условного компонента". Показано, что в первом приближении в растворе фульвокислот можно выделить слабо- и сильноадсорбирующиеся фракции. Установлено, что изменение энергетической неоднородности поверхности активного угля в результате окисления приводит к уменьшению энергии адсорбции фульвокислот и увеличению концентрационного диапазона условной доли слабоадсорбирующейся фракции.

Поверхностные кислородсодержащие группы на активных углях (АУ) играют существенную роль в процессах очистки воды от таких сложных природных органических соединений, как фульвокислоты (ФК). Наличие на поверхности АУ кислородсодержащих групп влияет на механизм взаимодействия сорбата с сорбентом, варьируя величину изменения свободной энергии адсорбции, создает предпосылки для проявления каталитических свойств углей.

Путем модификации поверхности АУ кислородсодержащими группами можно изменить адсорбционную способность последнего. Часто для оценки адсорбционной способности АУ при очистке воды используют фенолы как модель для адсорбции более сложных соединений, содержащих фенольные структуры [1]. Предполагается, что адсорбция фенолов обусловлена либо взаимодействием между фенольными ароматическими кольцами и π -электронной системой углеродных базальных граней, либо образованием донорно-акцепторных комплексов между карбонильными группами на поверхности АУ и фенольными ароматическими кольцами. Установлено [1], что введение кислотных кислородсодержащих групп на поверхность АУ снижает на $\sim 25\%$ адсорбцию по фенолу, в то время как адсорбция нонилфенолэтоксилата увеличивается на $\sim 40\%$. Термическая десорбция этих соединений показала, что фенол адсорбируется на АУ (окисленном и неокисленном) преимущественно физически, а нонилфенолэтоксилат – за счет образования водородных связей между кислородом и карбоксильными кислотными группами на

поверхности АУ. Происходит увеличение адсорбции нонилфенолэтоксилата, несмотря на то, что в результате окисления поверхность АУ по БЭТ уменьшается на 27, адсорбционный объем пор – на 31, а объем микропор – на 27%.

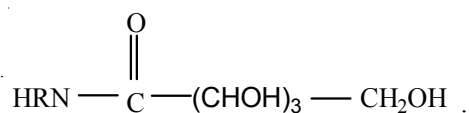
Наличие поверхностных функциональных групп на АУ определяет и различную адсорбируемость красителей неодинакового химического строения [2]. Для красителей анионного типа наблюдается корреляция между основностью поверхности и величиной адсорбции. Основность поверхности, как показано в [2], обусловлена, главным образом, бескислородными Льюисовыми основными центрами, относящимися к делокализованным π -электронам на базовых гранях АУ. Кислородсодержащие группы, являющиеся преимущественно кислотными, оказывают отрицательное влияние на адсорбцию анионных красителей и положительно воздействуют на адсорбцию катионных красителей. Положительное влияние обусловлено в основном взаимодействием между делокализованными π -электронами углеродной поверхности и свободными электронами молекулы красителя (ароматические кольца и $-N=N-$ или $-N=C-C=C-$ связи). Кроме того, большое количество поверхностных кислотных групп (как правило, карбоксильных) способствует электростатическому взаимодействию краситель – АУ.

Существование таких двух типов взаимодействия при адсорбции анилина и соединений фенола на АУ было отмечено также в работах [3, 4]. Один тип обусловлен электростатическим взаимодействием между анилин-катионом и отрицательно заряженными поверхностными группами, а второй – дисперсионным взаимодействием между молекулами анилина и графитовыми слоями сорбента. Кроме того, возможно образование донорно-акцепторных комплексов между основными поверхностными группами и ароматическими кольцами адсорбата [5], образование водородных связей между поверхностными карбонильными группами и ОН-группой фенолов [6], а также необратимая адсорбция вследствие реакции полимеризации [7]. На проявление этих механизмов адсорбции существенное влияние оказывают количество и природа поверхностных групп в АУ [8].

Известно, что фульвокислоты (как почвенные, так и водные) содержат такие функциональные группы: карбоксильные – $COOH$; фенольные и спиртовые гидроксильные – OH ; хинонные и кетонные – $C=O$; метоксильные – $O-CH_3$ [9]. В структуре водных фульвокислот находится ~ 20,8% ароматического углерода, 14,6% карбоксильного углерода, 12% фенольных групп, 49% суммы алифатических и углеводных гидроксильных групп, 15 и 24% соответственно алифатических и ароматических карбоксильных групп [9]. Кроме того, в водных фульвокислотах име-

ются аминокислоты в количестве от 1,0 до 5,5%. Органический азот, обнаруженный в фульвокислотах, включает аминокислоты и аминоксахара. Однако значительная часть (> 40%) органического азота неидентифицирована. Предполагается, что аммоний либо аминокислоты соединяются с фенолами или хинонами, образуя более или менее конденсированные продукты.

Другие исследователи [9] предполагают образование меланоидинов посредством реакции между сахарами (или их производными) и аминокислотами, которая приводит к образованию полимеризованных продуктов следующего типа:



В большинстве случаев (70 – 80%) молекулярная масса фульвокислот изменяется в широких пределах – от 200 до 10^4 Да [9]. Полиэлектrolитная природа ФК и широкий разброс по молекулярной массе обуславливает и специфику адсорбционного поведения фульвокислот на АУ. Для количественной оценки содержания ФК в воде наиболее часто используют такие интегральные показатели, как общий органический углерод (ООУ) и ХПК.

Несмотря на современный уровень аналитических методов, полная характеристика фульвокислот до настоящего времени затруднительна. Сложное строение ФК предполагает, что в их составе присутствуют фракции с разной адсорбируемостью, т.е. хорошо и плохоадсорбируемые. Моделирование адсорбционных равновесий органических соединений, для которых характерен сложный состав, было предпринято в работах [10, 11].

Многие природные воды, содержащие природные органические вещества, являются смесью соединений с сильно различающимися адсорбционными характеристиками. Это требует введения в модели адсорбционных равновесий специально обусловленного компонента для того, чтобы иметь возможность описывать адсорбционные явления. Такие подходы были обобщены в [12, 13]. Предлагается в качестве указанного компонента для описания неидентифицированного сложного состава органических соединений использовать обобщенный параметр, характеризующий количественно водный раствор сложного органического соединения, например общий органический углерод. Такой же подход с использованием так называемого "условного компонента" был ранее предложен в [14].

Характеристика мультикомпонентного адсорбционного равновесия для природных органических веществ с использованием "условного компонента" наиболее успешно осуществлена путем применения теории идеального адсорбционного раствора (IAST) [11, 13, 15]. Этот подход включает решение следующего уравнения:

$$C_{0,i} - q_i M = \frac{q_i}{\sum_{i=1}^N q_i} \left[\frac{\sum_{i=1}^N q_i \gamma_i}{\gamma_i K_{F,i}} \right]^n, \quad (1)$$

где γ_i и $K_{F,i}$ – равновесные характеристики индивидуального гипотетического компонента i ; C и q – концентрации i -того компонента соответственно в жидкой и твердой фазах; M – масса сорбента.

В [14] при количественной оценке адсорбируемости многокомпонентной смеси органических веществ из водных растворов предложено использовать для выражения концентрации смеси органических веществ "условный компонент" при расчете константы адсорбционного равновесия.

Уравнение изотермы адсорбции органического соединения из водного раствора в этом случае можно записать как

$$K_i = \frac{a_i \phi_i}{[V_a - a_i (V_{mi} - V_{H_2O})] C_i}, \quad (2)$$

где a_i – удельная величина равновесной адсорбции i -того компонента при концентрации C_i , выраженная через молярную концентрацию; V_a – объем адсорбционного пространства сорбента; K_i – константа изотермы избирательной адсорбции; ϕ_i – коэффициент активности i -того компонента; V_{mi} и V_{H_2O} – молярные объемы адсорбированных компонентов. Суть метода "условного компонента" в соответствии с [14] сводится к преобразованию уравнения (2) таким образом, что графическое определение константы адсорбционного равновесия можно выполнить без учета молярных объемов адсорбированных веществ.

Тогда уравнение (2) будет иметь вид:

$$\frac{a_i \phi_i}{[V_a - a_i (V_{mi} - V_{H_2O})]} = K_i C_i, \quad (3)$$

откуда

$$\frac{V_a}{a_i \varphi_i} = (V_{\text{ми}} - V_{\text{H}_2\text{O}}) + \frac{1}{K_i C_i}. \quad (4)$$

В области низких концентраций раствора φ_i мало отличается от единицы. Поэтому зависимость $\frac{V_a}{a_i}$ от $\frac{1}{C_i}$ позволяет определить K_i как тангенс угла наклона прямой к оси ординат.

В работе [16] был использован мультикомпонентный подход к описанию адсорбционного равновесия при использовании, по меньшей мере, двух гипотетических компонентов в уравнении Фрейндлиха. В соответствии с подходами, развитыми в [16], при адсорбции из мультикомпонентного раствора природных органических соединений (ПОС) изотерма адсорбции в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха имеет две или три принципиальные области в виде прямых линий: неадсорбируемая часть ПОС, которая выражается вертикальной линией даже при высоких дозах адсорбента; слабоадсорбируемая часть ПОС, где при средних дозах адсорбента удаляется высокоадсорбируемый компонент и пропорциональная часть фракции более слабоадсорбируемого компонента; сильноадсорбируемая часть ПОС, представляющая собой круто наклонную область, означающую конкуренцию между компонентами с высокой адсорбционной способностью за доступную поверхность АУ [11, 16]. В отличие от других подходов [13], авторы приведенных выше предположений полагают, что наличие в мультикомпонентной смеси соединений с различной адсорбируемостью влияет на форму изотермы в каждой области, которые описываются отдельными значениями n_i и $K_{F,i}$, т.е. экспонента для сильноадсорбируемого компонента будет иметь большее значение, чем для слабоадсорбируемого.

На наш взгляд, данный подход позволяет определить изменение состава мультикомпонентной смеси таких растворов, как ПОС, при изменении условий предварительной (перед адсорбцией) обработки растворов или при изменении условий осуществления адсорбции.

Таким образом, целью данной работы была оценка характеристик адсорбции фульвокислот из водных растворов в соответствии с рассмотренными подходами и установление изменения адсорбционных характеристик сорбентов в зависимости от условий осуществления процесса.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования были использованы фульвокислоты, полученные по методу Форсита [17] из верхового торфа производства ОАО "Ивано-Франковскторф", а также уголь марки КАУ. Окисление углей проводили азотной кислотой и пероксидом

водорода в аппарате Сокслета в соответствии с методиками, описанными в [18, 19]. В круглодонную колбу емкостью 250 см³ помещали 200 см³ 5М HNO₃ и нагревали до кипения. Аппарат Сокслета объемом 100 см³ 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 (КАУ-N3) и в течение 9 ч – для второго (КАУ-N9). Полученные образцы 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 см³ 1М H₂O₂ при комнатной температуре до полного разложения пероксида, которое 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 (КАУ-О) [18].

Активные угли, которые использовали в 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 были использованы для расчета величин площади поверхности S , общего объема пор V_a , объема микропор сорбента $V_{ми}$. Все приведенные выше параметры были рассчитаны, согласно теории функциональной плотности – DFT (Density Functional Theory), по t -методу, моделям БЭТ и Дубинина-Радушкевича.

Для альтернативной оценки структурно-адсорбционных характеристик образцов АУ использовали метод измерения адсорбции из водного раствора стандартного адсорбата n -хлоранилина [20]. Применение этого метода правомерно при условии, что изотермы адсорбции на изучаемом и стандартном сорбентах являются подобными. Это возможно 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 – его растворимость в воде) одинаковы. В этом случае зависимость объема адсорбированного вещества от относительной концентрации является единой для всех сорбентов одинаковой химической природы.

Характеристика использованных образцов АУ приведена в табл. 1.

Количество поверхностных групп и статическую обменную емкость (СОЕ) активного угля определяли, используя сокращенную версию метода титрования по Бему [21].

Общий органический углерод определяли методом каталитического сжигания при 800°C на приборе Shimadzu TOC-V CSN.

Таблица 1. Структурно - адсорбционные характеристики образцов АУ

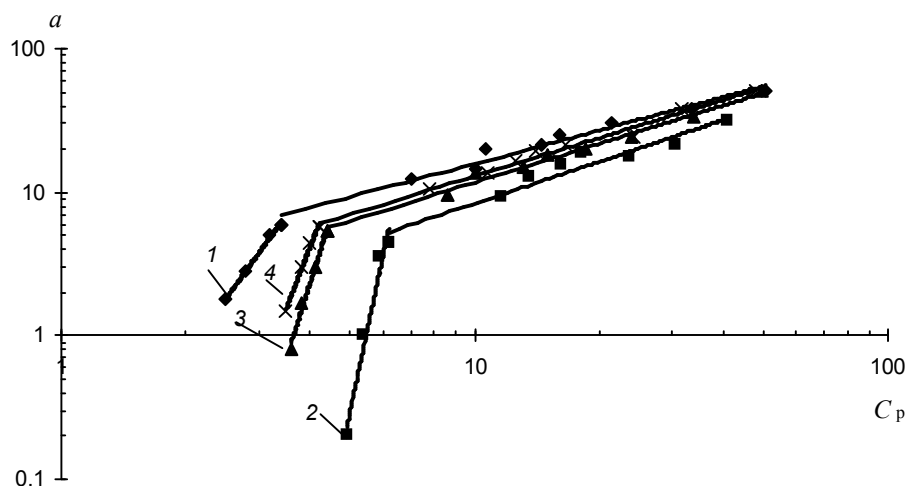
Характеристика образца	КАУ исходный	КАУ-О	КАУ-N3	КАУ-N9
$S_{БЭТ}$, м ² /г по азоту по <i>n</i> -хлор-анилину	1036,4	639,5	847,6	1054,0
	1016,4	678,7	876,4	1029,8
$S_{вн}$, м ² /г по азоту по <i>n</i> -хлор-анилину	638,1	446,3	251,9	249,6
	666,7	428,6	243,2	260,7
$S_{ми}$, м ² /г	398,3	193,2	595,7	804,2
V_a , см ³ /г по азоту по <i>n</i> -хлор-анилину	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> -хлор-анилину	0,17	0,08	0,24	0,24
	0,18	0,07	0,23	0,23

Адсорбционные характеристики образцов АУ при адсорбции из водных растворов фульвокислот оценивали по модели Фрейндлиха, используя подходы, приведенные в [11, 16], и по методу "условного компонента" [14].

Результаты и их обсуждение. На рисунке представлены изотермы адсорбции фульвокислот на углях КАУ, КАУ-О, КАУ-N3 и КАУ-N9 в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха.

В соответствии с подходами, предложенными в [11, 16], изотерму адсорбции разделили на две области, характеризующие слабоадсорбируемую и сильноадсорбируемую части ФК. В табл. 2 представлены значения констант уравнения Фрейндлиха, рассчитанные по единой усредненной кривой без разбивки на области (K_{cp} , n_{cp}) и величины n_1 и n_2 , соответствующие двум областям адсорбируемости ФК. Как видно, изменение химии поверхности, т.е. увеличение её гетерогенности и появление на ней карбоксильных и фенольных групп, существенно изменяет адсорбционные характеристики АУ при адсорбции фульвокислот. Хотя

уравнение Фрейндлиха является эмпирическим, иногда его константам придается физический смысл.



Изотермы адсорбции фульвокислот на углях КАУ (1), КАУ-О (2), КАУ-Н3 (3) и КАУ-Н9 (4) в координатах уравнения Фрейндлиха

Таблица 2. Изменение констант уравнения Фрейндлиха в зависимости от свойств поверхности активного угля

АУ	Константы уравнения Фрейндлиха				СОЕ АУ, мг-экв/г		Кол-во поверхностных групп, мг-экв/г		
	K_{cp}	n_{cp}	n_1	n_2	катионная	анионная	карбок-сильных	лактонных	фе-нольных
КАУ	1,41	1,03	0,21	1,13	0,15	0,46	0,10	0	0,05
КАУ-О	0,21	0,74	0,26	1,01	0,85	0,44	0,55	0,10	0,20
КАУ-Н3	0,50	0,81	0,18	1,06	0,85	0,49	0,50	0,05	0,30
КАУ-Н9	0,81	0,75	0,21	0,85	1,0	0,40	0,70	0	0,30

Так, в [22] K_F рассматривается как фактор адсорбционной емкости, а экспоненциальный показатель n характеризует гетерогенность энергетических центров на поверхности и связан с движущей силой адсорбции (т.е. энергией адсорбции).

В соответствии с этим подходом из данных табл. 2 можно заключить, что окисление АУ снижает адсорбционную емкость по фульвокислотам в целом, что обусловлено увеличением энергетической неоднородности поверхности. При этом отрицательное влияние на адсорбируемость ФК оказывает, скорее всего, повышение концентрации карбоксильных и фенольных поверхностных групп (т.е. отрицательно заряженных). Их отрицательное влияние на адсорбируемость ФК понятно, если принять во внимание химическую природу функциональных групп ФК, описанную выше.

Наименьшее влияние на изменение адсорбируемости ФК оказывает окисление угля азотной кислотой в течение 9 ч, несмотря на повышение концентрации поверхностных кислотных групп. Показатели n для сильноадсорбирующихся компонентов n_2 больше, чем для слабоадсорбирующихся n_1 , что находится в соответствии с представлениями, развитыми в [16]. Это говорит о том, что увеличение энергетической неоднородности поверхности повышает движущую силу адсорбции для хорошо адсорбируемых соединений.

Предложенные представления коррелируют с данными по изменению свободной энергии адсорбции ФК, полученными при помощи метода "условного компонента" [14]. В табл. 3 приведены сведения по определению констант адсорбционного равновесия K_a и изменений свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0)$ для двух "условных компонентов" ФК.

Таблица 3. Изменение констант адсорбционного равновесия (K_a) и свободной энергии адсорбции $(-\Delta G_a^0)$ для двух "условных компонентов" растворов фульвокислот в зависимости от типа активного угля

АУ	K_a		$(-\Delta G_a^0)$, кДж/моль	
	первого "условного компонента" K_{a1}	второго "условного компонента" K_{a2}	первого "условного компонента" $(-\Delta G_{a1}^0)$	второго "условного компонента" $(-\Delta G_{a2}^0)$
КАУ	153	4258	11,42	18,97
КАУ-О	35	3881	8,08	18,76
КАУ-N3	150	3767	11,38	18,69
КАУ-N9	251	3761	12,54	18,69

Как видно из табл. 3, гипотеза о наличии, по меньшей мере, двух "условных компонентов" в растворе ФК сложного строения с различной адсорбируемостью находит свое подтверждение и при оценке изменения свободной энергии адсорбции этих компонентов. Наименьшая энергия адсорбции слабоадсорбирующегося компонента характерна для КАУ-О, а для сильноадсорбирующегося компонента эта величина практически неизменна для всех образцов АУ. Изменение свободной энергии адсорбции фракции ФК, которая слабо адсорбируется, связана с изменением структурных характеристик АУ при окислении. Именно окисление пероксидом водорода приводит к существенному уменьшению доли микropор в угле, оказывает влияние на уменьшение движущейся силы адсорбции для первого "условного компонента" и практически не сказывается на втором. Таким образом, увеличение энергетической неоднородности поверхности АУ сказывается в основном на адсорбции слабоадсорбируемой части ФК. Это связано, вероятно, с тем, что адсорбция данной части ФК обусловлена главным образом ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия, и экранирование части поверхности функциональными группами ослабляет суммарную энергию адсорбции. На сильноадсорбируемую фракцию ФК изменение химии поверхности практически не сказывается, что свидетельствует о наличии специфического взаимодействия функциональных групп ФК и поверхности. Кроме того, следует отметить, что изменение структуры и химии поверхности АУ приводит к изменению концентрационных границ, в соответствии с которыми были условно выделены два компонента ФК, т.е. к изменению равновесной концентрации на изотерме, соответствующей слабоадсорбируемой фракции (мгС/дм³):

КАУ.....	3,40
КАУ-О.....	6,25
КАУ-N3.....	4,40
КАУ-N9.....	4,17

Выводы. Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что изменение энергетической неоднородности поверхности АУ в результате окисления приводит в основном к уменьшению энергии адсорбции ФК и увеличению концентрационного диапазона условной доли слабоадсорбирующейся фракции, особенно при адсорбции на АУ, окисленном пероксидом водорода.

С точки зрения использования АУ в процессах биофильтрации растворов ФК уголь, окисленный пероксидом водорода, является более перспективным вследствие того, что снижение энергии адсорбции орга-

нического субстрата, как показано в [23], обуславливает более высокую степень спонтанной биорегенерации АУ и, следовательно, более продолжительный ресурс его работы.

Резюме. Кількісно оцінено вплив хімії поверхні й структури активного вугілля на здатність до адсорбції фульвокислот з водних розчинів. Для оцінки енергії адсорбції різних фракцій фульвокислот використано метод "умовного компонента". Показано, що в першому наближенні в розчині фульвокислот можна виділити фракції, які слабо і сильно адсорбуються. Установлено, що зміна енергетичної неоднорідності поверхні активного вугілля в результаті окислювання приводить до зменшення енергії адсорбції фульвокислот і збільшення концентраційного діапазону умовної частки фракції, що слабо адсорбується.

N.A. Klymenko, L.A. Savchyna, I.P. Kozyatnyk, Yu.V. Topkin, T.V. Poliakova

INFLUENCE OF ACTIVATED CARBON SURFACE CHEMISTRY AND STRUCTURE ON THE FULVIC ACIDS ADSORPTION FROM WATER SOLUTION

Summary

It is estimated the influence of surface chemistry and structure of activated carbon on the fulvic acids from water solution quantitatively. The method of "conventional component" was used for the estimation of free energy adsorption change of the different fraction of fulvic acids. It is shown that in fulvic acids solution it is possible to detach weakly and strongly adsorbed fractions in first approach. It is established that heterogeneity energy changes of activated carbon surface as a result of the oxidation leads to energy adsorption decrease of fulvic acids and the increase of the concentration diapason of the conventional portion of fulvic acids weakly adsorbed fraction.

1. *Nevskaia D.M., Guerro-Ruiz A.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2001. – **234**. – P. 316 – 321.
2. *Pereira M.F., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L.* // Carbon. – 2003. – **41**. – P.811 – 821.
3. *Radovic L.R., Silva I.F., Ume J.I., Menendez J.A., Leon y Leon C.A., Scarone A.W.* // Ibid. – 1997. – **35**. – P.1339 – 1348.
4. *Haghseresht F.S., Nouri S., Finnerty J.J., Lu G.Q.* // J. Phys. Chem., B. – 2002. – **106**. – P.10935 – 10947.
5. *Mattson J.S., Mark H.B., Malbin M.D., Weber W.J., Crittenden J.C.* // J. Colloid and Interface Sci. – 1969. – **31**. – P.116 – 124.

6. *Salame I.I., Badosz T.J. // Ibid. – 2003. – 264. – P.307 – 319.*
7. *Vidic R.D., Suidan M.T., Brenner R.C. // Environ. Sci. and Technol. – 1993. – 27. – P.2079 – 2092.*
8. *Alvarez P.M., Garcia-Araya J.F., Beltran F.J., Masa F.J., Medina F. // J. Colloid and Interface Sci. – 2005. – 283. – P.503 – 512.*
9. *Buffle J. Complexation reactions in aquatic systems: An analytical approach. – New York: Ellis Horwood Limited, 1988. – 692 p.*
10. *Clark R.M. // J. Amer. Water Works Assoc. – 1987. – 79. – P.33 – 37.*
11. *Smith E.H., Weber W.I. // Water, Air, Soil Pollut. – 1990. – 53. – P.279 – 295.*
12. *Jayaraj K., Tien C. // IEC Proc. Des. Dev. – 1985. – 24. – P.1230 – 1239.*
13. *Sontheimer H., Crittenden J.C., Summers R.S. Activated Carbon for Water Treatment. – Karlsruhe: DVGW-Forschungstelle, 1988. – 690 p.*
14. *Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.*
15. *Harrington G.W., DiGiano F.A. // J. Amer. Water Works Assoc. – 1989. – 81. – P.93 – 101.*
16. *Smith E.H. // Water Res. – 1994. – 28. – P.1693 – 1702.*
17. *Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. – Л.: Наука, 1980. – 288 с.*
18. *Pereira M.F., Soares S.F., Orfao J.J.M., Figueiredo J.L. // Water Res. – 2003. – 41. – P.811 – 821.*
19. *Coelho C., Oliveira A.S., Pereira M.F.R., Nunes O.C. // J. Hazardous Materials, B. – 2006. – 138. – P.343 – 349.*
20. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. – Киев: Наук. думка, 1977. – 224 с.*
21. *Тарковская И.А. Окисленные угли. – Киев: Наук. думка, 1981. – 200 с.*
22. *El-Sayed Y., Badosz T.I. // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – 273. – P.64 – 72.*
23. *Клименко Н.А., Савчина Л.А., Козятник И.П., Малышева М.Л., Полякова Т.В. // Химия и технология воды. – 2008. – 30, №5. – С. 478 – 489.*

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

Поступила 09.08.2007