

УДК 541.183+628.39

**О.В. Забнева, С.К. Смолин, Н.А. Клименко, О.Г. Швиденко,
А.В. Синельникова, Л.В. Невинная**

БИОФИЛЬТРОВАНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРФЕНОЛА ЧЕРЕЗ СЛОИ АКТИВНОГО УГЛЯ

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

Исследована эффективность биофильтрации раствора о-хлорфенола через активный уголь марки КАУ – обычный и модифицированный оксидом железа. Показано, что оба сорбента характеризуются высокой избирательной адсорбцией по исследуемому веществу. Положительное влияние модификации угля оксидами железа на адсорбцию о-хлорфенола проявляется при низких равновесных концентрациях и длительном фильтровании.

Ключевые слова: адсорбция, биофильтрация, биодеструкция, модифицированный активный уголь, о-хлорфенол.

Введение. Хлорорганические соединения – ксенобиотики техногенного происхождения, оказывающие мутагенное, канцерогенное и токсическое воздействие на все живые организмы. Сточные воды, содержащие преимущественно хлорфенол, характерны для предприятий химической (производство пестицидов, красителей, лаков) и целлюлозно-бумажной промышленности. Опасность сброса в водные объекты хлорированных ароматических соединений, обладающих канцерогенными свойствами, заключается в разрушении биоценозов и ухудшении качества природных вод, а также вследствие возможности образования диоксинов, предшественниками которых они являются.

Высокая токсичность хлорзамещенных фенолов требует полного их удаления из воды. Использование углеродных пористых сорбентов для этих целей является достаточно эффективным и целесообразным методом. Но несмотря на перспективность адсорбции, реализация проектов в промышленном масштабе зачастую ограничивается из-за их относительно высокой стоимости, обусловленной исходной высокой ценой товарных активных углей (АУ) и затратами на термическую регенерацию сорбентов.

Перспективным технологическим приемом в очистке сточных и природных вод является биофильтрация через слой загрузки из активного угля. Отличительными особенностями использования такого сорбента в

© О.В. ЗАБНЕВА, С.К. СМОЛИН, Н.А. КЛИМЕНКО, О.Г. ШВИДЕНКО,
А.В. СИНЕЛЬНИКОВА, Л.В. НЕВИННАЯ, 2013

качестве загрузки биофильтра по сравнению с инертным носителем биомассы являются его сорбционная активность, способность к регенерации и повышение устойчивости микроорганизмов к действию токсических веществ [1].

Спонтанное активное развитие биопленки на поверхности носителя может быть промотировано оксидами железа, которые способны интенсифицировать окислительные процессы, повышать скорость иммобилизации бактерий и усиливать их устойчивость к неблагоприятным внешним условиям. Согласно данным [2 – 4] внешняя поверхность гранулированного активного угля (ГАУ) чаще всего заряжена отрицательно. Бактерии также имеют отрицательный заряд [5, 6], изоэлектрическая точка для большинства типов бактерий находится в диапазоне pH 1,5 – 4 [7]. Поэтому электростатическое отталкивание между внешней поверхностью ГАУ и бактериями наиболее вероятно.

В случае импрегнации ГАУ соединениями железа (ГАУ/Fe) оксиды железа обуславливают возможность более эффективного прикрепления бактерий на поверхности ГАУ/Fe [8], так как будучи положительно заряженными, они существенно увеличивают гетерогенность заряда сорбента, даже при частичном покрытии его поверхности.

Цель данной работы – исследование биофильтрации водных растворов *o*-хлорфенола (*o*-ХФ) через активный уголь, модифицированный оксидом железа.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования был выбран *o*-ХФ – один из типичных загрязняющих веществ и продуктов окисления высокомолекулярных ароматических углеводородов. В сточную и природную воды хлорфенолы попадают в результате деградации пестицидов, с отходами целлюлозно-бумажного производства, а также они могут образовываться при обеззараживании воды хлором. Минимальные количества хлорфенолов (0,1 мкг/дм³) придают воде характерный привкус и запах [9], поэтому лимитирующим показателем вредности выступают органолептические свойства, а ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования для *o*-ХФ составляет 0,001 мг/дм³ [10, 11].

В качестве сорбента использовали активный уголь марки КАУ, модифицированный оксидами железа. Структурно-сорбционные характеристики сорбента, определенные по сорбции азота из газовой фазы на Quantachrome Nova 2200e, следующие: предельный адсорбционный объем пор – 0,53, объем микропор – 0,36 см³/г; поверхность мезопор – 194 м²/г. Методика модификации этого угля представлена в [12]. Для упрощения изложения уголь, который служил основой для получения модифицированного сорбента, будем называть обычным или КАУ, а уголь, импрегнированный оксидами железа, – модифицированным или КАУ/Fe.

При проведении экспериментов необходимо было изучить динамику адсорбции хлорфенола в слоях активных углей в присутствии природной биопленки, а также разграничить адсорбционный и биодеструкционный вклады в удаление хлорфенола слоем КАУ/Fe в биофильтрационном процессе. Для этого исследовали изотермическую равновесную адсорбцию *o*-ХФ на АУ в статических условиях. Кроме того, были определены величины динамической адсорбции (a_d) и фактического количества искомого органического вещества, находящегося в активных углях на момент анализа ($a_{д/факт}$), и исследованы изменения содержания хлоридов в фильтрате для оценки интенсивности деструкции хлорфенола на различных этапах биофильтрования.

Экспериментальная установка для изучения динамики адсорбции состояла из стеклянной колонки, заполненной КАУ/Fe, – физической модели фильтра, перистальтического насоса для прокачивания с заданной производительностью подготовленного модельного раствора из расходной емкости к фильтру. Фильтрат собирали в градуированную приемную стеклянную емкость. Колонка оборудована пробоотборными точками, которые разделили загрузку на два последовательных слоя. Фильтрование проводили сверху вниз. Биопленка в слое биологически активного угля (БАУ) формировалась спонтанно в результате длительного фильтрования исследуемого вещества в нестерильных условиях.

Основные параметры БАУ-фильтра на основе модифицированного АУ были следующими: размер зерен – 0,5 – 2 мм; диаметр – 0,021; высота первого слоя – 0,14; высота всего слоя – 0,345 м. Начальный объем загрузки КАУ/Fe: первый слой – 49, весь слой – 120 см³. Продолжительность контакта – 18 мин. Модельный раствор исследуемого вещества (исходная концентрация – 10 ± 3 мг/дм³) готовили на водопроводной отстоянной воде.

Концентрацию хлорфенола на входе и выходе колонки контролировали с помощью UV-Vis-спектрофотометра при длине волны $\lambda = 273$ нм, а также по интегральному показателю ХПК (анализатор ХПК DRB 200 НАСН). Концентрацию хлоридов определяли меркуриметрически по стандартной методике [13].

Результаты и их обсуждение. Для определения избирательности адсорбции обычного и модифицированного сорбентов по отношению к выбранному веществу были получены изотермы адсорбции (рис.1). На их основе рассчитаны величины изменения свободной энергии адсорбции Гиббса ($-\Delta G_a$). Параметры изотермической адсорбции хлорфенола на активных углях представлены в табл. 1.

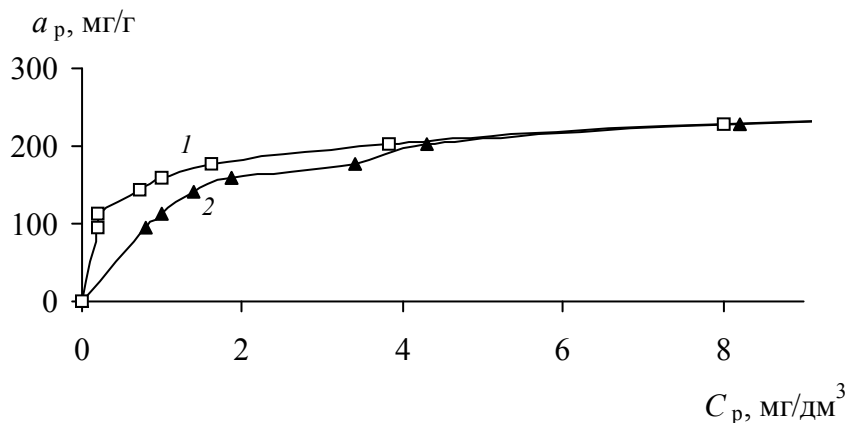


Рис. 1. Изотермы адсорбции *o*-хлорфенола на КАУ/Fe (1) и КАУ (2) в области сильноразбавленных равновесных концентраций.

Таблица 1. Величины изотермической адсорбции хлорфенола на активных углях

Сорбент	$a_{0,5}^*$	a_1^*	a_2^*	$-\Delta G_a$, кДж/моль
	мг/г			
КАУ	60	113	160	31
КАУ/Fe	130	158	184	36

* $a_{0,5}$, a_1 , a_2 – величины адсорбции *o*-ХФ обычным и модифицированным сорбентами при равновесных концентрациях соответственно 0,5; 1 и 2 мг/дм³.

Данные табл. 1 свидетельствуют, что для обоих сорбентов характерна высокая избирательная адсорбция по исследуемому веществу. Если рассматривать область сильноразбавленных равновесных концентраций, то видно, что величина адсорбции *o*-ХФ на модифицированном АУ при $C_p = 0,5$ мг/дм³ в 2,2 раза больше, чем на обычном, а при $C_p = 1$ мг/дм³ – в 1,4 раза. Можно предположить, что рост адсорбции происходит в результате увеличения на поверхности КАУ/Fe количества активных центров с повышенной энергией адсорбции.

Таким образом, положительное влияние модификации АУ оксидами железа на удаление *o*-ХФ из воды проявляется при низких равновесных

концентрациях ($C_p < 5$ мг/дм³), что имеет важное практическое значение для глубокой очистки воды от токсических веществ.

На рис. 2 представлены выходные кривые динамики удаления *o*-ХФ биологически активным углем, образованным в результате самоформирования природной микрофлоры в слое КАУ/Fe.

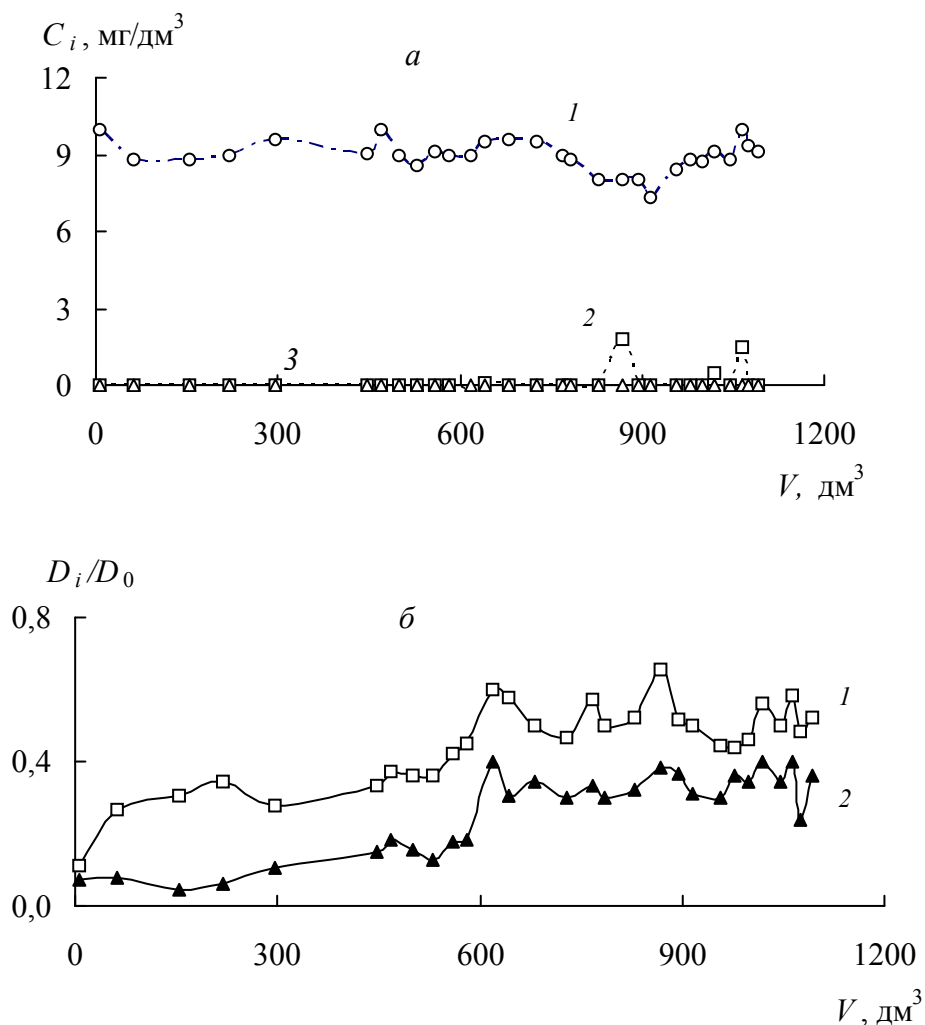


Рис. 2. Выходные кривые биофильтрации водных растворов хлорфенола через БАУ, модифицированный оксидами железа: а – концентрация *o*-хлорфенола в исходном растворе (1), после первого (2) и второго (3) слоя БАУ; б – относительная величина оптической плотности фильтрата после первого (1) и второго (2) слоя БАУ.

Экспериментальные данные (см. рис.2, а) свидетельствуют о высокой эффективности удаления целевого компонента водного раствора. При

продолжительности контакта 18 мин (первый слой) проскок хлорфенола наблюдался после прохождения $> 800 \text{ дм}^3$ раствора (> 25000 условных объемов (V_b , у.о)). Для слоя БАУ при продолжительности контакта 46 мин проскок не был зафиксирован на момент получения 1100 дм^3 фильтрата (> 10000 у.о.). Однако это не означает, что фильтрат был полностью свободен от органических веществ. Оптическая плотность раствора фильтрата (см. рис. 2, б) за первые 600 дм^3 увеличивалась от 0,1 до 0,55 для первого слоя БАУ, а потом стабилизировалась на уровне 0,55. Для второго слоя уровень стабилизации соответствовал 0,35 – 0,4 от величины оптической плотности входного раствора.

Таким образом, эффективность очистки по целевому компоненту составляла 100 %. По данным спектрофотометрии, в фильтрате не обнаружено наличие других ароматических углеводов. Поэтому можно предположить, что представленные на рис. 2 данные демонстрируют степень удаления слоем сорбента смеси органических веществ (отличной от целевого компонента), которая, очевидно, включает в себя природные органические вещества водопроводной воды, продукты деструкции хлорфенола и продукты жизнедеятельности микроорганизмов.

На рис. 3 представлены данные сравнения эффективности извлечения органических веществ из водного раствора *o*-ХФ по ходу его фильтрования через слои БАУ.

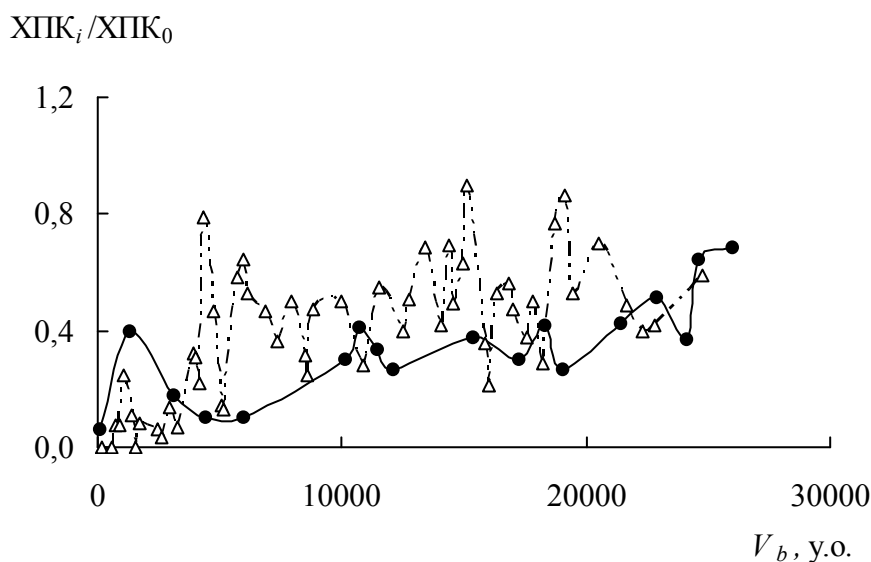


Рис. 3. Сравнение выходных кривых динамики абсорбции органических веществ из водного раствора *o*-хлорфенола в слоях БАУ на основе KAU (Δ) и KAU/Fe (\bullet) в относительных единицах ХПК.

Степень удаления ХПК для модифицированного БАУ в интервале от 5000 до 20000 у.о. на 20 % выше, чем для обычного (см. рис. 3). Полученные данные могут свидетельствовать о более интенсивном протекании процесса биодеструкции органических веществ на модифицированном сорбенте при фильтровании.

В табл. 2 представлены основные результаты фильтрования раствора хлорфенола на момент прохождения 6000 и 26000 у.о. через слой КАУ/Fe, а также значения равновесной адсорбции для исходной концентрации хлорфенола ($a'_p (C_0)$) и минимальной концентрации вещества ($a''_p (C_{\text{мин}})$), которую можно определить спектрофотометрически. Кроме того, показана существенная активность микробной нативной микрофлоры слоя при пропускании 26000 у.о., так как значения динамической адсорбции заметно превышают таковые равновесной.

Таблица 2. Результаты биофильтрования раствора хлорфенола через слой КАУ/Fe

Параметр	КАУ/Fe	
	6000	26000
V_b , у.о.	6000	26000
C_0 , мг/дм ³	8,6	8,6
$a'_p (C_0)$, мг/г	226	226
$C_{\text{мин}}$, мг/дм ³	0,2	0,2
$a''_p (C_{\text{мин}})$, мг/г	95	95
a_d , мг/г	92	356
$a_d/a'_p (C_0)$	0,41	1,57
$a_d/a''_p (C_{\text{мин}})$	0,97	3,75
Продолжительность контакта, мин	18	
Степень очистки, %	100	100

Из литературных данных известно, что одним из путей биодеструкции хлорпроизводных фенола является отщепление хлорид-ионов [14]. В [15] представлен механизм разложения пентахлорфенола (ПХФ) аэробными бактериями рода *Sphingomonas*, по которому в результате дехлори-

рования ПХФ последовательно образуются тетрахлорогидрохинон, трихлорогидрохинон, дихлорогидрохинон и 6-хлорогидрохинон, далее следует расщепление кольца. Поэтому в нашей работе была предпринята попытка зафиксировать наличие биодеструкции и оценить ее интенсивность по изменению концентрации хлоридов в фильтрате.

На рис. 4 показана динамика изменения содержания хлоридов в слое сорбента в ходе биофильтрации. На полученном графике можно выделить три участка: 0 – 5000 у.о. – концентрация хлоридов не изменялась, 5000 – 10000 у.о. – происходило ее повышение до 0,5 мг/дм³, от 10000 у.о. – наблюдалась стабилизация значения.

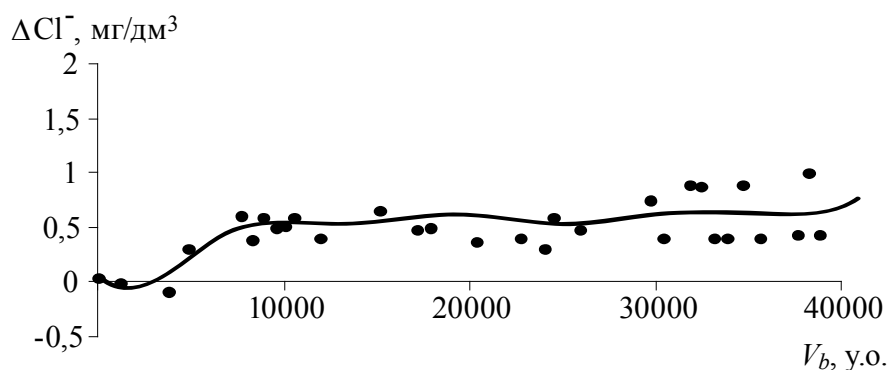


Рис. 4. Динамика изменения концентрации хлоридов в слое КАУ/Fe при биофильтрации.

Так как концентрация хлоридов в фильтрате до прохождения 5000 у.о. не изменялась, можно предположить, что отщепление хлорид-ионов не происходило, а биодеструкция хлорфенола не имела места в слое сорбента. Ароматические молекулы из воды удалялись в основном за счет адсорбции на АУ. Такое предположение согласуется с данными табл. 3: на момент прохождения 6000 у.о. соотношение $a_d/a_p < 1$. Это указывает на незначительный вклад биодеструкции в удаление органических веществ слоем АУ.

Дальнейшее повышение концентрации хлоридов можно считать свидетельством возрастания роли биодеструкции в общем процессе. При этом наблюдалась тенденция стабильного повышения концентрации хлоридов в фильтрате по сравнению с исходным раствором, что подтверждает протекание в слое биодеструкционных процессов, которые после прохождения 10000 у.о. развиваются с постоянной скоростью.

Для определения суммарного вклада биодеструкции при удалении хлорфенола биофильтрованием проведена оценка фактического количества хлор-

фенола, находящегося в модифицированном АУ. Для этого выполнена серия опытов по химической десорбции и повторной изотермической адсорбции *o*-ХФ на отобранных по ходу процесса пробах КАУ/Fe.

В табл. 3 представлены результаты экспериментов, в которых по методике [16] были определены:

– количество вещества ($a_{де}$), химически десорбированного из пробы отработанного угля;

– количество адсорбата ($a_{ост}$), оставшегося в КАУ/Fe после химической десорбции, рассчитанное как разность величин изотермической равновесной адсорбции на свежем (a_{p1}) и химически обработанном (a_{p2}) образцах АУ для величины равновесной концентрации (C_{p1});

– фактическое количество органических веществ в сорбенте на момент отбора проб АУ ($a_{д/факт}$) – как сумма $a_{ост}$ и $a_{де}$;

– кажущаяся величина динамической адсорбции ($a_{д}$), рассчитанная на основе выходных кривых проскоковых концентраций на момент анализа.

Разность между величинами $a_{д}$ и $a_{д/факт}$ в первом приближении соответствует суммарному вкладу биодеструкционных процессов в удаление органических веществ из фильтрата слоем БАУ ($a_{био}$).

Таблица 3. Результаты расчета фактического содержания адсорбата в активном угле

Параметр	<i>o</i> -Хлорфенол	
	КАУ/Fe	
	$V_b = 6000$ у.о.	$V_b = 26000$ у.о.
$a_{д}$, мг/г	92	356
$a_{де}$, мг/г	47	88
C_{p1} , мг/дм ³	4	10
a_{p2} , мг/г	162	68
a_{p1} , мг/г	205	228
$a_{ост} = a_{p1} - a_{p2}$, мг/г	43	160
$a_{д/факт} = a_{ост} + a_{де}$, мг/г	90	248
$a_{био} = a_{д} - a_{д/факт}$, мг/г	2	108

На начальном этапе биофильтрования (на момент прохождения 6000 у.о.) вклад биоокисления в общий процесс составляет 2,1 %, а на

момент прохождения 26000 у.о. он достигает уже 30 %. Это свидетельствует об увеличении вклада биоокисления в общий процесс в ходе длительного фильтрования.

В то же время доля адсорбции остается достаточно высокой. Это указывает на то, что модифицированный уголь продолжает принимать участие в процессе благодаря, очевидно, биорегенерации, о чем свидетельствует анализ структурно-сорбционных характеристик КАУ/Fe по сорбции азота до динамического биофильтрования хлорфенола и на момент прохождения 40000 у.о. (табл. 4). При этом 24 % поверхности мезопор и 19 % поверхности микропор являются свободными, т. е. на этапе биостабилизации АУ обладает определенной частью свободной доступной емкости, не отработанной в ходе процесса. Такая резервная емкость угля может иметь большое значение для гашения колебаний входящей концентрации органических загрязняющих веществ.

Таблица 4. Структурно-сорбционные характеристики КАУ/Fe при биофильтровании о-хлорфенола

Угли	V_a , см ³ /г	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$S_{ме}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г
КАУ/Fe _{исх}	0,530	991	194	0,36
КАУ/Fe _{40000 у.о}	0,197	166	47	0,07

Выводы. Таким образом, показано, что как обычный, так и модифицированный сорбенты отличаются высокой избирательностью адсорбции хлорфенола из его водного раствора. Отмечены существенная активность микробной нативной микрофлоры слоя и наличие свободной доступной емкости сорбента на этапе биостабилизации работы БАУ. Положительное влияние модификации АУ оксидами железа проявляется в увеличении адсорбции ароматического вещества при низких равновесных концентрациях и в росте вклада биодеструкции при длительной эксплуатации фильтра.

Резюме. Досліджено ефективність біофільтрування розчину о-хлорфенолу через активне вугілля марки КАВ – звичайне та модифіковане оксидом заліза. Показано, що обидва сорбенти характеризуються високою вибірковою адсорбцією по досліджуваній речовині. Позитивний вплив модифікації активного вугілля оксидами заліза на адсорбцію о-хлорфенолу проявляється при низьких рівноважних концентраціях та при довготривалому фільтруванні.

*O.V. Zabnieva, S.K. Smolin, N.A. Klymenko, O.G. Shvydenko,
A.V. Synenikova, L.V. Nevynna*

THE BIOFILTRATION EFFICIENCY OF THE CHLOROPHENOL AQUEOUS SOLUTION THROUGH THE BEDS OF ACTIVE CARBON

Summary

The biofiltration efficiency of the *o*-chlorophenol solution through an active carbon of KAU rank, ordinary and modified by iron oxide have been investigated. It is shown that both of these sorbents have highly selective adsorption of investigated compounds. The positive effect of iron oxides modified active carbon on the adsorption of *o*-chlorophenol was observed at low equilibrium concentrations and at long-term filtration.

Список использованной литературы

- [1] *Смолин С.К., Невинная Л.В., Синельникова А.В., Титаренко Н.З., Клименко Н.А.* Особенности биосорбционного фильтрования ароматических соединений при очистке воды // *Химия и технология воды.* – 2009. – **31**, №4. – С.448 – 461.
- [2] *Paramonova E., Zerfoss E.L., Logan B.E.* Measurement of biocolloid collision efficiencies for granular activated carbon by use of a two-layer filtration model // *Appl. Environ. Microbiol.* – 2006. – **72**. – P.5190 – 5196.
- [3] *Menendez J.A., Illan-Gomez M.J., Leon C.A., Radovic L.R.* On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons // *Carbon.* – 1995. – **33**. – P.1655 – 1657.
- [4] *Bavic B.M., Milonjic S.K., Polovina M.J., Kaludierovic B.V.* Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth // *Ibid.* – 1999. – **37**. – P.477 – 481.
- [5] *Gannon J.T., Manilal V.B., Alexander M.* Relationship between cell surface properties and transport of bacteria through soil // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1991. – **57**. – P.190 – 193.
- [6] *Fontes D.E., Mills A.L., Hornberger G.M., Herman J.S.* Physical and chemical factors influencing transport of microorganisms through porous media // *Ibid.* – 1991. – **57**. – P.2473 – 2481.
- [7] *Loukidou M.X., Matis K.A., Zouboulis A.J., Kyriakidou M.L.* Removal of As(V) from wastewaters by chemically modified fungal biomass // *Water Res.* – 2003. – **37**. – P.4544 – 4552.
- [8] *Kim H., Park S., Lee C., Kim S., Kim K.* Bacterial attachment to iron-impregnated granular activated carbon // *Colloid Surfaces, B.* – 2009. – **74**. – P.196 – 201.

- [9] Воробьева Т.В., Терлецкая А.В., Куцевская Н.Ф. Стандартные и унифицированные методы определения фенолов в природных и питьевых водах и основные направления их совершенствования // Химия и технология воды. – 2007. – 29, №4. – С.370 – 390.
- [10] ГН 2.1.5.689-98. Гигиенические нормативы "Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования". – Утв. 04.03.98 г.
- [11] ДСанПіН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Затверд. наказом МОЗ України від 12.05.2010, № 400.
- [12] Мамонтова А.А., Кофанов В.И., Клименко Н.А. Модифицирование активированного угля с целью его каталитической регенерации // Химия и технология воды. – 1987. – 9, №1. – С.77 – 79.
- [13] Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
- [14] Aktas O., Cecen F. Cometabolic bioregeneration of activated carbons loaded with 2-chlorophenol // Bioresource Technol. – 2009. – 100. – P. 4604 – 4610.
- [15] Cassidy M.B., Lee H., Trevors J.T., Zablotowicz R.B. Chlorphenol and nitrophenol metabolism by *Sphingomonas sp. UG30* // J. Ind. Microbiol. and Biotechnol. – 1999. – 23. – P. 232 – 241.
- [16] Смолин С.К., Швиденко О.Г., Забнева О.В., Синельникова А.В., Невинная Л.В., Клименко Н.А. Удаление ароматических соединений из воды на биологически активном угле // Химия и технология воды. – 2009. – 31, №6. – С.643 – 652.

Поступила в редакцию 18.07.2011 г.