

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

## **БИОСОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ НИТРОФЕНОЛОВ АКТИВНЫМ УГЛЕМ**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
klimenko@carrier.kiev.ua

*Исследована эффективность биофильтрации растворов 2,4-динитрофенола и 2-нитрофенола через активный уголь марки КАУ – обычный и модифицированный оксидом железа. Показано, что оба сорбента характеризуются высокой избирательной адсорбцией по исследуемым веществам. Влияние модификации угля оксидами железа при удалении нитрофенолов проявляется в увеличении ресурса работы биофильтра и активизации развития биопленки.*

**Ключевые слова:** адсорбция, биофильтрация, биодеструкция, 2,4-динитрофенол, модифицированный активный уголь, 2-нитрофенол.

**Введение.** Первостепенной задачей современной экологии является предотвращение загрязнения водных ресурсов высокотоксическими органическими соединениями.

Одними из наиболее широко используемых промышленных органических соединений являются нитрофенолы. Они часто применяются в качестве сырья в производстве взрывчатых веществ, пестицидов, пигментов, красителей, фармакологических препаратов [1, 2]. Так, мононитрофенолы могут быть промежуточными продуктами в синтезе аминафенолов и сернистых красителей. 4-Нитрофенол (4-НФ) является фунгицидом, используемым, например, при обработке кож, а 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) применяют для получения 2,4-диаминофенола, 2-амино-4-нитрофенола и 2,4,6-тринитрофенола, в производстве сернистых красителей и антисептических средств для пропитки дерева [3].

Эти вещества являются канцерогенами и поэтому представляют серьезную угрозу здоровью человека и водным организмам. По данным USEPA's [4], 2-нитрофенол (2-НФ), 4-нитрофенол (4-НФ) и 2,4-динитрофенол (2,4-ДНФ) признаны как "приоритетные загрязняющие

© О.В. Забнева, С.К. Смолин, О.Г. Швиденко, Н.А. Клименко, 2014

вещества" и рекомендовано ограничение их концентрации в природных водах до  $< 10$  нг/дм<sup>3</sup>.

Нитрофенолы, как правило, плохо разлагаются в обычных биологических системах очистки из-за их токсичности [5], но могут быть удалены адсорбцией активным углем (АУ) [6]. Более перспективным методом для их удаления является сочетание биологической очистки с адсорбцией, что способствует удалению устойчивых ароматических соединений [7]. Применение в этом случае в качестве загрузки биофильтра АУ, модифицированного оксидами железа, позволит повысить скорость иммобилизации бактерий, усилить их устойчивость к неблагоприятным внешним условиям, а также интенсифицировать биоокислительные процессы [8].

Цель данной работы – исследование специфики биофильтрации водных растворов нитрофенолов через слой активного угля (обычного и модифицированного оксидом железа) для эффективного удаления их из воды.

**Методика эксперимента.** В качестве объектов исследования были выбраны 2-НФ и 2,4-ДНФ. Эти вещества – токсические и биоустойчивые ароматические соединения, лимитирующим показателем вредности которых являются санитарно-токсикологические свойства, а ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет соответственно 0,06 и 0,03 мг/дм<sup>3</sup> [9].

В качестве адсорбента использовали обычный (или КАУ) и модифицированный оксидом железа (или КАУ/Fe) активные угли. Методика модификации угля представлена в [10]. Структурно-сорбционные характеристики сорбентов, определенные по сорбции азота из газовой фазы на Quantachrome Nova 2200e, указаны в табл. 1.

Таблица 1. Структурно-сорбционные характеристики КАУ и КАУ/Fe

Параметры	КАУ	КАУ/Fe
$S_{\text{БЭГ}}$ , м <sup>2</sup> /г	1073	991
$V_a$ , см <sup>3</sup> /г	0,58	0,53
$S_{\text{ме}}$ , м <sup>2</sup> /г	223	194
$V_{\text{ми}}$ , см <sup>3</sup> /г	0,39	0,36

Наличие хорошо развитой микро- и мезопористости предполагает высокую емкость сорбентов по отношению к выбранным объектам исследования.

Динамику адсорбции динитро- и нитрофенола исследовали в стеклянных колонках, загруженных углем КАУ или КАУ/Fe. Модельные растворы указанных веществ, исходная концентрация которых составляла  $10 \pm 3$  мг/дм<sup>3</sup>, готовили на водопроводной отстоянной воде. Растворы с помощью перистальтического насоса перекачивали с заданной производительностью из расходной емкости к слою сорбента. Фильтрование проводили сверху вниз. Биопленка в слое биологически активного угля (БАУ) формировалась спонтанно в результате длительного фильтрования исследуемых веществ в нестерильных условиях.

Основные параметры БАУ-фильтров были следующими:

– на основе КАУ: размер зерен – 0,5 – 2 мм, диаметр – 0,021 м (2,4-ДНФ), высота слоя – 0,085 м (2,4-ДНФ), начальный объем загрузки КАУ – 29,1 см<sup>3</sup> (2,4-ДНФ);

– на основе КАУ/Fe: размер зерен – 0,5 – 2 мм, диаметр – 0,026 м (2,4-ДНФ), 0,020 м (2-НФ), высота слоя – 0,10 м (2,4-ДНФ), 0,17 м (2-НФ), начальный объем загрузки КАУ/Fe – 54,8 (2,4-ДНФ), 52,6 см<sup>3</sup> (2-НФ).

Концентрацию нитрофенолов определяли с помощью UV-Vis спектрофотометра при длине волны  $\lambda = 260$  нм (2,4-ДНФ) и  $\lambda = 278$  нм (2-НФ), а также по ХПК (анализатор ХПК DRB 200 НАСН).

**Результаты и их обсуждение.** Для определения величин избирательной адсорбции модифицированного сорбента по отношению к используемым веществам были получены соответствующие изотермы адсорбции (рис. 1).

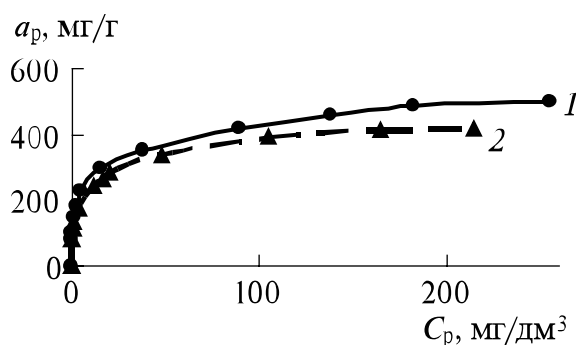


Рис. 1. Изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола (1) и 2-нитрофенола (2) на КАУ/Fe.

Данные рис. 1 свидетельствуют, что сорбент характеризуется высокой избирательной адсорбцией по исследуемым веществам. Так, например, при равновесной концентрации  $C_p = 10$  мг/дм<sup>3</sup> величины адсорбции нитро- и динитрофенола составляют соответственно 230 и 265 мг/г.

При более детальном рассмотрении изотерм в области разбавленных равновесных концентраций (рис. 2) можно отметить, что адсорбция нитрофенолов (до 2 – 3 мг/дм<sup>3</sup>) для двух АУ фактически одинаковая, несмотря на некоторое уменьшение величин основных структурно-сорбционных характеристик модифицированного сорбента. Это объясняется равным суммарным объемом микропор диаметром < 1 нм для обоих сорбентов [10]. При высоких равновесных концентрациях величины адсорбции на модифицированном АУ на 5 – 10% ниже, чем на обычном. Это обусловлено тем, что при заполнении пористого пространства АУ, вследствие повышенной энергии избирательной адсорбции, в первую очередь заполняются микропоры, а затем супермикропоры и мезопоры. При модификации АУ, как видно из табл. 1, объем мезопор несколько уменьшается.

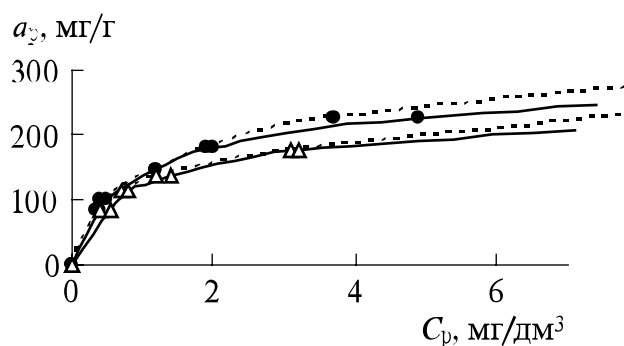


Рис. 2. Изотермы адсорбции 2,4-динитрофенола (●) и 2-нитрофенола (Δ) на КАУ/Fe (—) и КАУ (•••) в области разбавленных равновесных концентраций.

В ходе длительного фильтрования в нестерильных условиях водных растворов нитрофенолов через слои КАУ и КАУ/Fe происходит самопроизвольное трансформирование адсорбционного материала в биологически активный (образование нативной биопленки). На рис. 3 показана динамика роста концентраций целевых исследуемых веществ на выходе из слоя БАУ в зависимости от величины услов-

ного объема фильтрата, представляющего собой соотношение объемов фильтрата и загрузки ( $V_b = V_{\phi} / V_{AV}$ ).

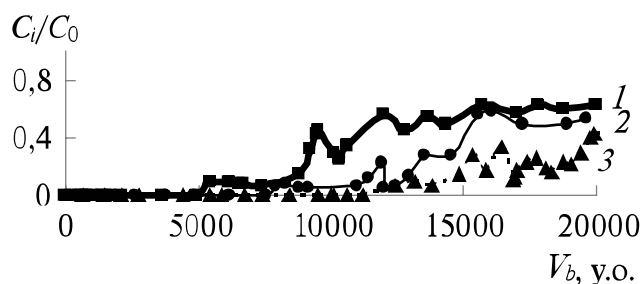


Рис. 3. Выходные кривые динамики адсорбции: 2,4-ДНФ на КАУ (1); 2,4-ДНФ на КАУ/Fe (2); 2-НФ на КАУ/Fe (3).

Основные результаты биосорбционной очистки водных растворов нитрофенолов представлены в табл. 2. Там же приведены данные о величинах равновесной адсорбции для концентраций проскока и эффективности очистки.

Таблица 2. Результаты биофильтрации водных растворов нитроароматических соединений сквозь слой активного угля

Параметр	КАУ	КАУ/Fe	
	2,4-ДНФ	2,4-ДНФ	2-НФ
	$V_b = 6100$ у.о.	$V_b = 6200$ у.о.	$V_b = 4500$ у.о.
$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	10±3	10±3	10±3
$C_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	1,4	0,1	0,1
$a'_p (C_i)$ , мг/г	165	20	12
$a_d$ , мг/г	89,2	83,8	57,7
$a_d/a'_p$	0,5	4,2	4,8
Степень биофильтрации, %	90	100	100

Примечание.  $C_0$  — исходная концентрация водных растворов нитрофенолов;  $C_i$  — значение концентрации вещества в фильтрате;  $a_d$  — динамическая емкость БАУ;  $a'_p$  — величина равновесной адсорбции для концентраций проскока.

В [11] показано, что на начальной стадии биофильтрации происходит доминирование адсорбционного механизма удаления органических загрязняющих веществ слоем АУ. Поэтому можно было предположить, что для системы ДНФ –КАУ/Fe проскок наступит несколько раньше, чем для системы ДНФ–КАУ, так как по этому веществу модифицированный сорбент обладает более низкой величиной адсорбции. Тем не менее из данных табл. 2 следует, что степень очистки воды по целевому компоненту (2,4-ДНФ) на модифицированном АУ существенно выше: величина проскока при том же ресурсе более чем на порядок ниже. Очевидно, что эффективный вклад микробной активности в удаление 2,4-ДНФ на модифицированном АУ проявился существенно раньше, чем на обычном сорбенте, что положительно сказалось на суммарном эффекте очистки. Ресурс работы БАУ/Fe до появления в фильтрате проскока, равного ПДК, в 1,4 выше, чем на обычном аналоге. При дальнейшем биофильтрации до 20 000 у. о. (рис. 3) на модифицированном БАУ/Fe (по сравнению с обычным) степень удаления 2,4-ДНФ повысилась в среднем на 20%.

Влияние химической природы удаляемого вещества на эффективность биосорбции хорошо иллюстрируется данными по удалению 2,4-ДНФ и 2-НФ на модифицированном АУ (см. рис. 2). Изотермы адсорбции указывают, что в диапазоне концентраций динамического эксперимента (0 – 10 мг/дм<sup>3</sup>) равновесная избирательная адсорбция динитрофенола в весовых единицах на 10 – 25% выше, чем для нитрофенола. Однако при сравнении динамики двух веществ (см. рис. 3) видно, что ресурс слоя модифицированного БАУ в случае нитрофенола в 1,5 раза выше (11200 у.о.), чем для ДНФ. Выходные кривые этих веществ, представленные в единицах ХПК (рис. 4), показывают, что минерализация органических веществ на квазистационарном этапе процесса происходит более интенсивно при биофильтрации водных растворов 2-НФ (в среднем на 20 – 25%).

Таким образом, с учетом того, что величина адсорбции 2-НФ на АУ (см. рис.1) меньше, чем у 2,4-ДНФ, можно судить о большей производительности природного биоценоза слоя при удалении именно нитрофенола, что, очевидно, обусловлено его меньшей биорезистентностью [12].

Для определения возможного адсорбционного и микробного вклада в процесс удаления нитросоединений слоем модифицированного БАУ в ходе биофильтрации было оценено фактическое количество вещества, которое находилось в сорбенте на момент отбора пробы

( $a_{дф}$ ), и количество вещества, которое, по расчетным данным баланса массы ( $a_{д}$ ) динамического процесса, "исчезло" из пробы. Это минерализованное количество целевого компонента приравнивается к массе биodeградированного вещества ( $a_{био}$ ) (табл. 3). Нами проведен эксперимент, объединяющий химическую десорбцию отобранных проб углей БАУ-слоев и повторную изотермическую адсорбцию исходных веществ. Подробная методика эксперимента приведена в [8].

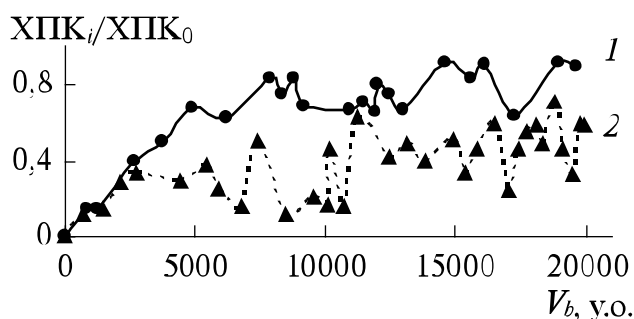


Рис. 4. Выходные кривые динамики адсорбции 2,4-ДНФ (1) и 2-НФ (2) на КАУ/Fe, представленные в единицах ХПК.

Таблица 3. Результаты расчета фактического содержания адсорбата в активном угле

Адсорбция	2,4-Динитрофенол		2-Нитрофенол	
	КАУ/Fe			
	$V_b = 6200$ у.о.	$V_b = 21000$ у.о.	$V_b = 4500$ у.о.	$V_b = 29000$ у.о.
$a_{д}$ , мг/г	84	218	67	316
$a_{дф}$ , мг/г	83	194	66	215
$a_{био}$ , мг/г	1	24	1	101
$(a_{био}/a_{д})$ , %	1,2	11	1,5	32

Из данных табл. 3 видно, что на начальном этапе очистки от динитро- и нитрофенолов доля биodeградированного вещества в суммарном количестве удаленного из воды составляет около 1,5%. С ростом продолжительности процесса в 3 – 6 раз вклад биоокисления в общий биосорбционный эффект удаления органических веществ возрастает в 9 – 20 раз.

Следует отметить, что использованные методики приводят к существенной переоценке фактической массы нитрофенолов, находящихся в угле. Продукты жизнедеятельности микробов, блокированные в порах и не извлеченные при экстракционной обработке АУ, учитываются как целевое вещество. По нашему мнению, суммарный вклад биодеструкции в удаление нитрофенолов должен быть значительно выше величин, приведенных в табл. 3.

В табл. 4 представлены данные об изменении структурно-сорбционных характеристик модифицированного БАУ при биофильтрации водных растворов 2-нитрофенола на момент прохождения указанных условных объемов.

*Таблица 4. Структурно-сорбционные характеристики КАУ/Fe при биофильтрации водных растворов 2-НФ*

$V_p$ , у.о	$C_i/C_0$	$V_a$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{БЭТ}$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{ме}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{ми}$ , см <sup>3</sup> /г
0	0	0,53	991	194	0,36
4500	0	0,45	757	191	0,27
22500	0,48	0,31	467	163	0,15
29000	0,63	0,27	356	114	0,10

АУ после 15 м-цев биофильтрации (соответствует прохождению 29 000 у.о.) подвергся значительным структурным изменениям, связанным с реализацией его адсорбционных свойств в условиях динамического извлечения 2-НФ. Так, в наибольшей степени уменьшился объем микропор – на 72%. Высокую эффективность начальной (адсорбционной) стадии (до 4500 у.о.) следует связывать именно с наличием свободного объема истинных микропор, которые как адсорбционные места с повышенным адсорбционным потенциалом заполняются в первую очередь. Данные табл. 4 свидетельствуют о недоступности такого вида пор для биорегенерации. На этой стадии свободная поверхность мезопор фактически не уменьшилась. Далее при эксплуатации БАУ площадь мезопор снизилась всего на 14,6%, т.е. на этот вид пористости существенно влияют регенерационные явления, вызванные деятельностью микробов. Дальнейшее уменьшение свободной поверхности переходных пор (на 28% за четыре месяца) может быть связано со снижением биологической активности биопленки со временем.



В целом, можно прийти к заключению, что на этапе биостабилизации АУ обладает определенной частью свободной доступной емкости, представленной фактически исключительно мезопорами. Такая резервная емкость может иметь большое значение для стабильности биосорбционной очистки в случае резкого повышения входной концентрации токсических синтетических органических веществ.

**Выводы.** В ходе проведенной работы было показано, что оба сорбента (КАУ и КАУ/Fe) характеризуются высокой избирательной адсорбцией по исследуемому веществу. Ресурс эффективной работы биофильтра на основе модифицированного оксидами железа АУ по удалению нитрофенолов увеличился за счет интенсификации биодеструкционных процессов на поверхности сорбента. Вклад биологической активности в удаление целевого компонента во времени возрастает до определенного предела, а эффективность биодеструкции нитрофенолов в слое биологически активного угля в первую очередь обусловлена их биорезистентностью. Очистка воды от нитрофенолов на стационарной стадии биофильтрации достигается за счет наличия доступной свободной поверхности мезопор БАУ и эффективно функционирующей биопленки.

**Резюме.** Досліджено ефективність біофільтрування розчинів 2,4-динітрофенолу і 2-нітрофенолу через активне вугілля марки КАУ – звичайне та модифіковане оксидом заліза. Показано, що обидва сорбенти характеризуються високою вибірковою адсорбцією з досліджуваних речовин. Вплив модифікації вугілля оксидами заліза при видаленні нітрофенолів проявляється в збільшенні ресурсу роботи біофільтра і в активізації розвитку біоплівки.

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

## **BIOSORPTION EXTRACTION OF NITROPHENOLS BY ACTIVE CARBON**

### **Summary**

The biofiltration efficiency of 2,4-dinitrophenol and 2-nitrophenol 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 effect of iron oxides modified active carbon on removing of nitrophenols was evident in increasing resource of the biofilter and in enhance of biofilms growth.

#### Список использованной литературы

- [1] Wang S., Arnold W.A. // *Water Res.* – 2003. – **37**. – P. 4191–4201.
- [2] Aktas O., Cecen F. // *J. Hazard. Materials.* – 2010. – **177**. – P. 956–961.
- [3] *Химическая энциклопедия: В 5 т. / Гл. ред. И.Л.Кнунянц.* – М.: Изд-во "Большая рос. энцикл.", 1992. – Т. 3. – 641 с.
- [4] Guoa Z., Fengb R., Lia J., Zhengc Z., Zhenga Y. // *J. Hazard. Materials.* – 2008. – **158**. – P. 164–169.
- [5] Al-Mutairi N.Z. // *Desalination.* – 2010. – **250**. – P. 892–901.
- [6] Chern J.M., Chien Y.W. // *Water Res.* – 2002. – **36**. – P. 647–655.
- [7] Aktas O., Cecen F. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* – 2006. – **81**. – P. 1081–1092.
- [8] Zabneva O.V., Smolin S.K., Klymenko N.A., Shvydenko O.G., Sineľnikova A.V., Nevinnaya L.V. // *J. Water Chem. and Technol.* – 2013. – **35**, N 1. – С. 36–42.
- [9] *ГН 2.1.5.689-98. Гигиенические нормативы "Предельно-допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования".* – Введ. 04.03.98 г.
- [10] Zabneva O.V., Smolin S.K., Klymenko N.A., Shvydenko O.G., Grechanik S.V., Sineľnikova A.V. // *J. Water Chem. and Technol.* – 2012. – **34**, N 6. – P. 264–270.
- [11] Smolin S.K., Nevinnaya L.V., Sineľnikova A.V., Titarenko N.Z., Klymenko N.A. // *Ibid.* – 2009. – **31**, N 4. – P. 256–263.
- [12] She Z., Gao M., Jin C., Chen Y., Yu J. // *Proc. Biochem.* – 2005. – **40**. – P. 3017–3024.

Поступила в редакцию 22.03.2013 г.