

Національна академія наук України  
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського

КОРЖ ЄВГЕН ОЛЕКСАНДРОВИЧ 

УДК [661.183.2:547.52:628.39]504.06

СОРБЦІЯ ТА БІОСОРБЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН НА  
АКТИВОВАНОМУ ВУГІЛЛІ ДЛЯ ЕФЕКТИВНОГО ЇХ ВИЛУЧЕННЯ З  
ВОДИ

21.06.01 – екологічна безпека

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі сорбції і біології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор  
Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А.В. Думанського НАН України,  
завідувач відділу сорбції і біології очистки води

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий  
співробітник  
Каздобін Костянтин Олександрович  
Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України  
завідувач відділу хімічного та інформаційного аналізу

кандидат хімічних наук, доцент  
Донцова Тетяна Анатоліївна  
НТУУ «Київський політехнічний інститут  
ім. І. Сікорського»  
старший викладач кафедри технології неорганічних  
речовин та загальної хімічної технології

Захист відбудеться «27» квітня 2017 р. о 14<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.183.01 в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: 03142, Київ-142, бульв. Академіка Вернадського, 42.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України за адресою: м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 42.

Автореферат розіслано «27» березня 2017 р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради,  
доктор хімічних наук

 М.В. Мілюкін

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Зміни вікової структури населення України, погіршення екологічної ситуації та ріст захворюваності зумовлюють необхідність пошуку нових фармацевтичних препаратів, розширення масштабів виробництва та ринку збуту існуючих лікарських засобів. Це призводить до збільшення обсягів фармацевтичних відходів, проблема поводження з якими в Україні вирішена лише частково. Існуючі очисні споруди України, побудовані у 60-х роках ХХ ст., не пристосовані до очищення стічних вод від фармацевтичних відходів. Як наслідок, ці речовини та їх метаболіти потрапляють у навколишнє середовище разом зі стічними водами фармацевтичних підприємств, медичних закладів та комунальними стічними водами.

Зараз налагоджено лише утилізацію відходів фармацевтичних виробництв, а населення та іноді аптечні заклади утилізують на власний розсуд ліки, які було не повністю використано або термін придатності яких закінчився. Наявність потенційно небезпечних забруднювачів позначається на якості природної води та чинить вплив на природні екосистеми. Навіть у дуже низьких концентраціях (від нг до мг/дм<sup>3</sup>) фармацевтичні речовини можуть спричиняти непередбачувану біологічну дію, особливо при взаємодії одна з одною. Крім того, вони здатні до акумуляції у донних відкладеннях та організмах гідробіонтів, що помітно посилює їх негативний вплив на довкілля.

Велику загрозу для здоров'я мешканців України становлять залишки фармацевтичних препаратів у питній воді, адже водопостачання понад 75 % населення здійснюють з поверхневих вод. Постійне споживання такої води спричинює звикання людського організму до певних ліків та їх накопичення. Тому у разі захворювання процес лікування ускладнюється, загострюються хронічні хвороби, виникають алергічні реакції тощо.

Тому, доцільним є вивчення можливості глибокої очистки стічних вод медичних закладів від фармацевтичних речовин (ФР) перед їх надходженням до міських очисних споруд. Одним з методів глибокої очистки води від фармацевтичних речовин може бути біосорбція на активному вугіллі, яка застосовується для видалення мікроконцентрацій таких небезпечних та токсичних речовин, як хлор- та нітрофеноли, пестициди та поверхнево-активні речовини.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами.**

Дисертаційну роботу виконано у відділі сорбції і біології очистки води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України відповідно до науково-дослідницьких тематик відділу та календарних планів тем. За відомчими темами НАН України: "Створення біосорбційної технології глибокого очищення води від токсичних органічних домішок і методів відновлення сорбційної здатності сорбентів" (2015 р., № держреєстрації 0113U001064, виконавець); "Розробка технологічних засад одержання гібридних сорбентів багатоцільового призначення на основі

відпрацьованих шламів глиноземного виробництва" (2016 р., № держреєстрації 0115U006855, виконавець); "Розробка нових підходів до оцінки і кондиціонування якості води" (2015-2016 рр., № держреєстрації 0112U000040, виконавець).

**Мета та задачі роботи.** Метою дисертаційної роботи є встановлення закономірностей сорбції і біосорбції фармацевтичних речовин на активованому вугіллі в рівноважному, кінетичному та динамічному режимах для визначення умов їх ефективного вилучення з води.

Для досягнення поставленої мети необхідно було виконати наступні задачі:

1. Дослідження рівноважних та кінетичних закономірностей адсорбції ФР на АВ в залежності від хімічної природи адсорбтиву та пористої структури адсорбенту.

2. Оцінка впливу термодинамічних характеристик сорбції ФР на кінетику їх вилучення з водних розчинів.

3. Оцінка можливості біологічної деструкції ФР біомасою змішаних культур мікроорганізмів та визначення сприятливих умов її проведення.

4. Дослідження динаміки біосорбційного вилучення ФР з різним ступенем біорезистентності завантаженнями АВ, попередньо інокульованими адаптованою біомасою.

5. Визначення ефективності послідовної біорегенерації БіоАВ, відпрацьованого у динаміці біофільтрування ФР, та меж її впливу на стан БіоАВ.

*Об'єкт дослідження* – процес очищення водних розчинів від ФР.

*Предмет дослідження* – адсорбція, біодеструкція та біосорбція ФР у системі водний розчин – біологічно активне вугілля у рівноважному, кінетичному та динамічному режимах.

#### **Методи дослідження.**

Робота базується на дослідженні рівноваги, кінетики та динаміки адсорбції і біосорбції на АВ. Структурно-сорбційні характеристики сорбентів визначали спектрофотометрично за п-хлораніліном та метиленовим блакитним, а також титриметрично за йодом. Точку нульового заряду та вміст поверхневих груп визначали за допомогою рН-метрії та титриметрії. Концентрації ароматичних речовин визначали спектрофотометрично за максимумом поглинання в УФ-області спектру та аналізом хімічного споживання кисню (ХСК). Загальний вміст розчинених речовин та розчиненого кисню визначали потенціометрично. Мутність та концентрацію завислих часток (ЗЧ) вимірювали спектрофотометрично. Вміст розчинених білків визначали модифікованим методом Лоурі, активність АТФ-ази аналізували, вимірюючи вміст фосфору методом Фіске-Суббароу. До експериментальних даних застосовували методи математичного моделювання та статистичної обробки.

#### **Наукова новизна одержаних результатів.**

Вперше для оцінки мікробної активності біоплівки на АВ використано показник активності мембранної АТФ-ази, встановлено пряму залежність

між активністю АТФ-ази біоплівки та ефективністю вилучення прокаїну з розчину при біофільтруванні модельного розчину крізь шар відпрацьованого сорбенту.

Встановлено, що між зміною вільної енергії адсорбції ФР в рівноважних умовах та константами швидкості адсорбції спостерігається зворотна залежність. Показано, що кінетична активність ФР при адсорбції на АВ зменшується зі збільшенням ліпофільності молекул ФР.

Показано, що застосування біосорбції призводить до глибокого вилучення з води біорезистентних ФР (на прикладі левамізолу), на відміну від біологічного методу очищення, та більш ефективно порівняно з адсорбційним методом очищення.

Попередня інокуляція АВ адаптованими мікроорганізмами суттєво підвищує ресурс роботи біофільтра в порівнянні з нативною біоплівкою для очищення води від ФР з високими коефіцієнтами біодеградації.

Запропоновано новий підхід до визначення внесків адсорбції та біодеструкції в загальний ефект біосорбції на основі багатофакторного аналізу параметрів процесу.

**Практичне значення отриманих результатів.** Розроблено метод контролю біологічної активності в шарі сорбенту за активністю мембранної АТФ-ази. Показано принципову можливість використання адсорбції, біодеструкції та біосорбції при застосуванні систем очищення води від ФР. При очищенні води від суміші ФР з широким діапазоном молекулярних мас рекомендовано використання дво- та тришарових фільтрів на основі переважно мікропористих АВ з підвищеним вмістом супермікро- та мезопор.

**Особистий внесок здобувача.** Особисто автором було проведено аналіз літератури за темою досліджень та експериментальну роботу, а саме: аналіз структурно-сорбційних характеристик сорбентів, сорбційні та біосорбційні статичні, кінетичні та динамічні дослідження, та пов'язані з ними математичні розрахунки; оброблено, проаналізовано та узагальнено отримані дані.

Постановку задач, інтерпретацію результатів досліджень та їх узагальнення виконано разом з науковим керівником д.х.н., проф. Мешковою-Клименко Н.А. та к.х.н. Смоліним С.К. Спектрофотометричне визначення концентрацій ФР було виконано разом з к.х.н. Забневою О.В. Визначення ХСК розчинів ароматичних речовин проводили спільно з пров. інж. Швиденко О.Г. Мікробіологічні дослідження адаптованої біомаси було виконано разом з к.т.н. Решетняк Л.Р. та пров. інж. Нанієвою А.В.

**Апробація результатів дисертації.** Результати досліджень, які представлені в дисертаційній роботі, пройшли апробацію на наукових конференціях: International scientific and practical congress "Scientific Achievements 2015" (Prague, Czech Republic, 2015 y.); міжнародна науково-практична конференція «Перспективы будущего и реалии сегодняшнего в технологиях водоподготовки» (Київ, Україна, 2015 р.); XVI міжнародна конференція студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (Київ, Україна,

2015 р.); VI міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, Україна, 2016 р.).

**Публікації.** За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 9 наукових праць, серед них: 5 статей у наукових фахових виданнях; 4 тези доповідей на всеукраїнських та міжнародних науково-практичних конференціях.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, та списку використаних джерел зі 151 найменування на 17 сторінках і 3 додатків на 3 сторінках. Робота містить 37 рисунків, 31 таблицю, з них одна на 1 окремій сторінці. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 147 сторінок, з них 117 основного тексту.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, сформульовано мету, об'єкт, предмет та задачі роботи, показано її новизну, теоретичне значення, практичну цінність одержаних результатів, а також особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** розглянуто основні джерела забруднення вод фармацевтичними речовинами та шляхи їх надходження до природних водних об'єктів, проаналізовано літературні дані стосовно концентрацій фармацевтичних речовин у поверхневих водах, стічних та очищених на міських очисних спорудах водах різних країн світу. Визначено межі негативного впливу фармацевтичних речовин на існування водних екосистем та здоров'я людини. Наведено огляд існуючих методів очищення води від фармацевтичних речовин, більш детально розглянуто адсорбційні методи очищення. Оцінено доцільність застосування біосорбційного очищення для глибокого вилучення фармацевтичних речовин з води. На основі проведеного аналізу сучасного стану проблеми очищення води від фармацевтичних речовин визначено мету та наукові задачі дослідження.

У **другому розділі** наведено характеристику об'єктів досліджень та методики їх проведення.

Назва ФР	М.м., г/моль	$S_{\max}$ , нм <sup>2</sup>	$V_{\text{молек.}}$ , нм <sup>3</sup>	$\log D$ (рН=7)	$\lambda_{\max}$ , нм
СТР	172	0,51	0,141	-0,25	258
КОФ	194	0,62	0,164	-0,55	272
ПР	236	0,86	0,237	-0,07	289
НОР	255	1,80	0,198	0,69	258
ЛЕВ	204	1,80	0,180	2,07	212

Таблиця 1 – Фізико-хімічні характеристики досліджуваних ФР

Об'єктами дослідження обрано розповсюджені ФР різної хімічної природи, які широко застосовуються у медичній та ветеринарній практиці. Основні фізико-хімічні характеристики адсорбтивів – стрептоциду (СТР), норсульфазолу (НОР), прокаїну (ПР), левамізолу (ЛЕВ) та кофеїну (КОФ) наведено у таблиці 1. Концентрації ФР у

розчині визначали спектрофотометричним методом за максимумом поглинання в УФ-області спектру.

Для дослідження адсорбції даних ФР було обрано вуглецеві сорбенти різної пористої структури: бітумінозний сорбент Chemviron Carbon Filtrasorb 400 (F400), кокосове активне вугілля Silcarbon Aktivkohle GmbH K835 (K835), кісточкове активне вугілля (КАУ), розроблене Інститутом проблем сорбції та ендоекології НАН України, вуглець-вуглецевий композитний сорбент Сибуніт 972П (972П) та активований антрацит (АА), отриманий у лабораторних умовах двостадійною парогазовою активацією антрациту. Характеристики пористої структури за адсорбцією п-хлораніліну, йоду (йодне число, ЙЧ) та метиленового блакитного (МБ), а також хімії поверхні сорбентів наведено у таблиці 2. Рівновагу та кінетику адсорбції ФР на АВ досліджували за загальноприйнятими методиками.

Таблиця 2 – Характеристики пористої структури та хімії поверхні сорбентів

АВ	$V_a$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /г	$S_a$ , м <sup>2</sup> /г	$S_{cm}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{me}/V_a$	ЙЧ, мг/г	МБ, мг/г	КСОЄ, мг-екв/г	АСОЄ, мг-екв/г	ТНЗ
F400	0,39	0,18	1050	581	0,54	1022	170	0,25	0,55	7,52
K835	0,36	0,18	962	508	0,50	983	62	0,35	0,65	7,42
КАУ	0,34	0,17	924	524	0,50	831	154	0,30	0,40	6,36
АА	0,24	0,09	650	400	0,63	761	220	0,30	0,45	7,27
972П	0,16	0,03	436	263	0,81	295	128	0,30	0,35	7,38

Адаптацію біомаси до деструкції ФР здійснювали за наявності сахарози при аерації. Динаміку адсорбції та біосорбції вивчали біофільтруванням модельного розчину ФР у нестерильних умовах крізь завантаження сорбенту в адсорбційній колонці. Послідовну біорегенерацію завантаження відпрацьованого сорбенту проводили в адсорбційній колонці при аерації внесенням суспензії адаптованої біомаси. Досліджувані розчини характеризували за значенням ХСК, рН та загальним вмістом розчинених речовин. Для оцінки стану біомаси вимірювали мутність розчину, концентрацію завислих часток (ЗЧ) та розчинених білків (Б), а також активність АТФ-ази (А) за розробленою нами методикою.

Застосовано методи математичного моделювання, зокрема для опису рівноваги адсорбції ФР на АВ – моделі Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ, Дубініна-Радушкевича та Редліха-Петерсона, кінетики адсорбції – зовнішньодифузійну модель, моделі Бойда, Морріса-Вебера, псевдо-першого та псевдо-другого порядку, модель Єловича, динаміки адсорбції – модель фронтального відпрацювання шару сорбенту, кінетики біодеструкції та біосорбції – кінетичне рівняння першого порядку. Для обробки експериментальних даних застосовували програми: Shimadzu UV-VIS, Statistica, Excel.

У третьому розділі роботи досліджено рівновагу та кінетику адсорбції фармацевтичних речовин різної хімічної природи на АВ різної пористої структури.

Експериментально визначено ізотерми рівноважної адсорбції стрептоциду, норсульфазолу, прокаїну, левамізолу та кофеїну на сорбентах F400, K835, КАУ, АА та 972П (рис. 1).

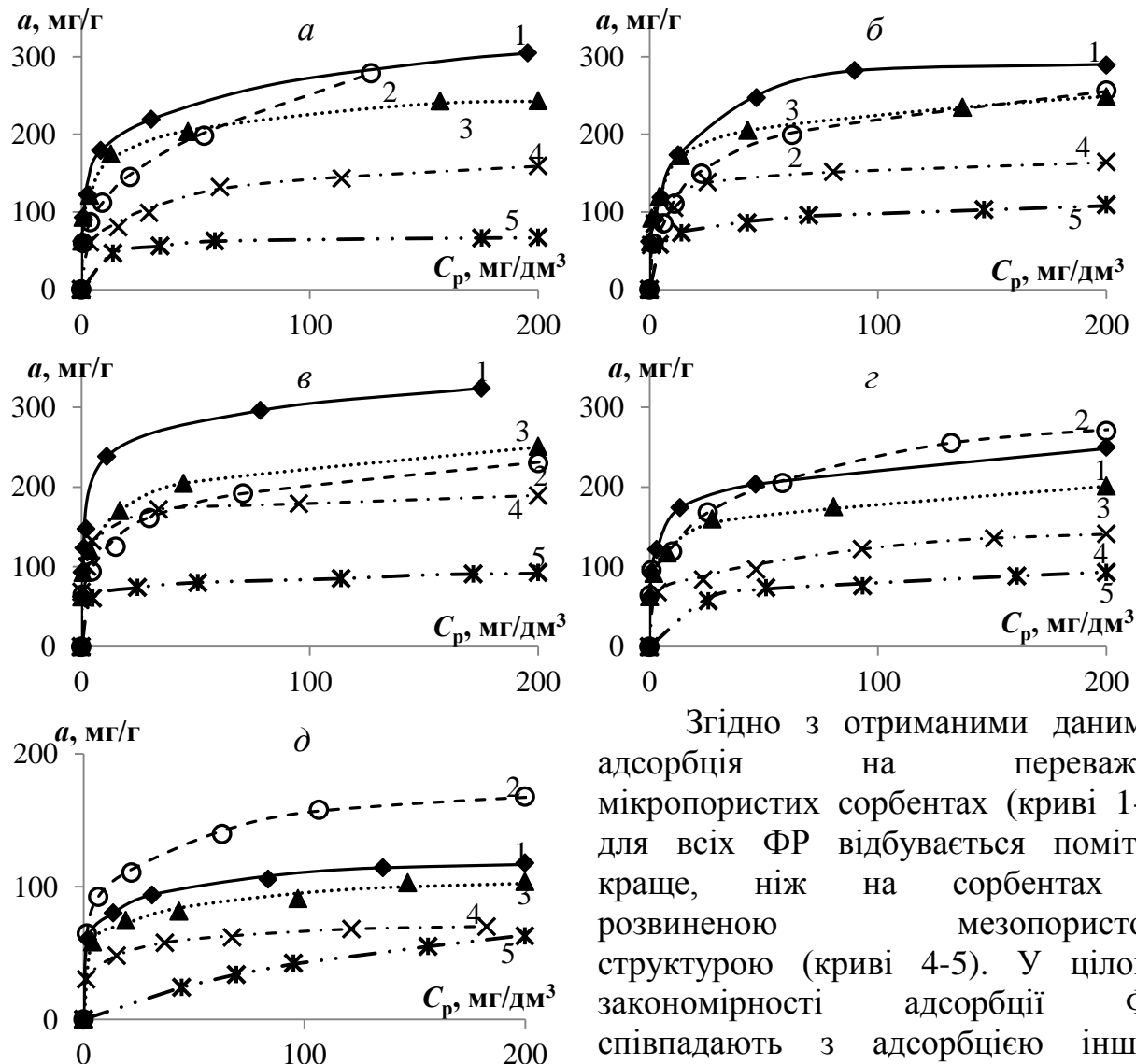


Рисунок 1 – Ізотерми адсорбції стрептоциду (а), кофеїну (б), норсульфазолу (в), прокаїну (г) та левамізолу (д) на сорбентах F400 (1), K835 (2), КАУ (3), АА (4), 972П (5)

Згідно з отриманими даними, адсорбція на переважно мікропористих сорбентах (криві 1-3) для всіх ФР відбувається помітно краще, ніж на сорбентах з розвинуеною мезопористою структурою (криві 4-5). У цілому закономірності адсорбції ФР співпадають з адсорбцією інших невеликих органічних молекул. Ефективність адсорбції ФР на КАУ, F400 та АА зменшується в ряду: СТР > КОФ > НОР > ПР > ЛЕВ, на K835: СТР > КОФ > ПР > НОР > ЛЕВ, на 972П: КОФ > СТР = НОР > ПР > ЛЕВ. Тобто, стрептоцид і кофеїн адсорбуються найбільш ефективно,

що пояснюється компактними розмірами їх молекул та найменшими молярними масами серед досліджуваних ФР. Це дозволяє їм проникати навіть у найменші мікропори та об'ємно заповнювати їх. Норсульфазол, незважаючи на більшу молекулярну масу, адсорбується краще прокаїну,



оскільки його молекула має менший об'єм. Левамізол виявляє найменшу адсорбційну активність внаслідок специфічної просторової конфігурації його молекул, яка зменшує ймовірність щільного розташування на поверхні АВ. Крім того, за рахунок високої ліпофільності, його взаємодія з поверхневими групами АВ значно послаблюється.

Таким чином, при адсорбційному очищенні води, що містить суміш декількох ФР зі значними розбіжностями молекулярних мас, доцільно застосовувати дво- або тришаровий фільтр на основі АВ з різною пористою структурою.

За експериментальними даними було розраховано зміну вільної енергії адсорбції Гіббса (діапазон значень 27,1-37,5 кДж/моль) для подальшого оцінювання ефективності перебігу адсорбції ФР у кінетичному режимі.

Екстраполяція ізотерм адсорбції досліджуваних ФР за допомогою моделей Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ, Редліха-Петерсона та Дубініна-Радушкевича показала, що найбільш точно описують експериментальні дані моделі Фрейндліха та Редліха-Петерсона. У першому випадку це свідчить про те, що адсорбція ФР з різномірними функціональними групами обумовлена різною спорідненістю адсорбційних центрів до адсорбатів, а у другому – що окрім гетерогенного характеру взаємодії ФР з поверхнею сорбенту можна говорити і про наявність певного числа адсорбційних центрів з одним і тим самим адсорбційним потенціалом. Отримані дані дозволяють використовувати запропоновані моделі для інтерпретації та прогнозування рівноважної адсорбції ФР на АВ різної природи та структури.

Досліджено кінетику адсорбції ФР на F400, КАУ та АА, результати представлено у вигляді залежності величин відносної адсорбції ФР від тривалості контакту з розчином (рис. 2).

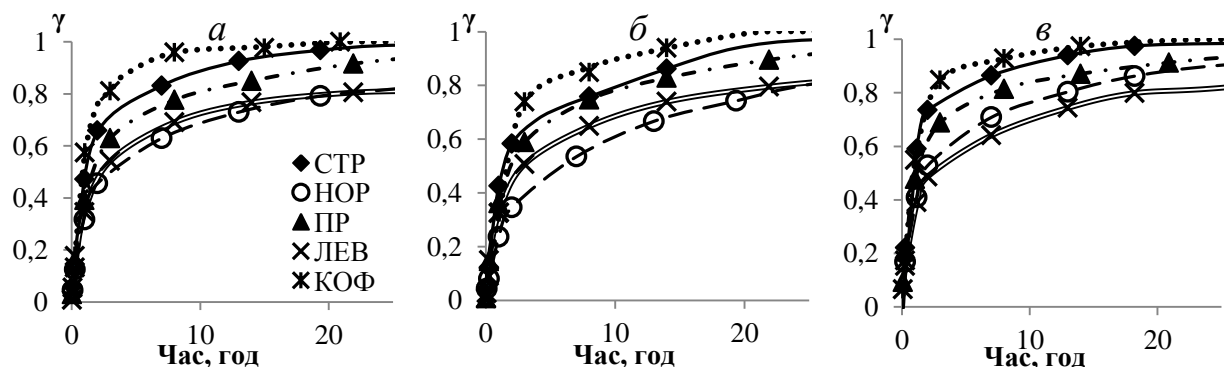


Рисунок 2 – Кінетичні криві відносної адсорбції стрептоциду (СТР), норсульфазолу (НОР), прокаїну (ПР), левамізолу (ЛЕВ) та кофеїну (КОФ) на сорбентах F400 (а), КАУ (б) та АА (в)

Експериментальні дані дозволили встановити ряд кінетичної активності ФР при адсорбції на АВ: КОФ > СТР > ПР > НОР > ЛЕВ.

Дана закономірність співпадає з рядом зростання ліпофільності молекул адсорбтиву. Тобто, чим вища спорідненість ФР до поверхні сорбенту, тим довше встановлюється рівновага. Відносна швидкість

відпрацювання сорбенту в цілому також корелює зі збільшенням максимально можливої площі проекції молекули ФР.

Швидкість відпрацювання сорбційної ємності АВ для всіх розглянутих випадків адсорбції ФР зменшувалася в ряду: АА > F400 > КАУ. У цьому ж ряду спостерігається зменшення мезопористості сорбентів та середньої за ФР вільної енергії адсорбції Гіббса. Внутрішньопориста дифузія в більш широких порах АА протікає значно швидше, і швидкість адсорбції лімітується в основному зовнішньою дифузійною молекул ФР у розчині. Таким чином, збільшення частки пористості за рахунок більших пор позитивно позначилося на швидкості адсорбції досліджених ФР.

За зовнішньодифузійною кінетичною моделлю для досліджених систем було розраховано коефіцієнти масообміну, діапазон значень яких склав від  $0,26 \text{ год}^{-1}$  для левамизолу до  $0,65 \text{ год}^{-1}$  для кофеїну. Половинне відпрацювання АВ здійснюється менш ніж за 10% часу, необхідного для досягнення рівноваги. Експериментальні кінетичні криві задовільно описуються за допомогою коефіцієнтів зовнішньої дифузії (до 50-60 % відпрацювання АВ).

Лінеаризація даних в координатах дифузійної моделі Бойда –  $\ln(1 - F) - t$  з  $R^2 > 0,9$  може вказувати на зовнішньодифузійний механізм адсорбції. Для всіх досліджуваних систем на початковій ділянці кривої спостерігається нелінійна залежність, що свідчить про вплив плівкової дифузії на сорбційний процес. Залежності  $F - t^{1/2}$  в координатах рівняння Морріса-Вебера для адсорбції ФР на АВ нелінійні, що вказує на змішанодифузійний механізм адсорбції. Встановлено, що модель псевдо-другого порядку найбільш точно екстраполює експериментальні дані кінетики адсорбції ФР на АВ ( $R^2 > 0,95$ ).

**Четвертий розділ** роботи присвячений дослідженню деструкції ФР спеціально адаптованою біомасою в об'ємі модельного розчину і включав в себе три основні експериментальні етапи:

- акліматизація біомаси (активного мулу чи змивів біоплівки АВ) до високих концентрацій ФР ( $50-100 \text{ мг/дм}^3$ ) з метою отримання суспензії змішаної культури мікроорганізмів – деструкторів ФР для інокуляції біореакторів (біофільтрів та біoadсорберів);

- кінетика деструкції ФР адаптованою біомасою залежно від початкової концентрації ФР з метою оцінки ефективності процесу та розрахунку кінетичних коефіцієнтів;

- кінетика вилучення підвищених концентрацій ФР з об'єму розчину в процесі, що одночасно поєднує біодеструкцію ФР адаптованою біомасою з адсорбцією ФР на АВ для попередження інгібуючого впливу ФР на швидкість процесу.

Акліматизацію та нарощування біомаси здійснювали методом поступової заміни легкозасвоюваного джерела вуглецю та енергії (сахарози) цільовою ФР (кофеїн, прокаїн, левамизол, стрептоцид, норсульфазол). В умовах застосованого адаптаційного режиму були отримані суспензії змішаних природних культур мікроорганізмів, здатних до деструкції  $100 \text{ мг/дм}^3$  кофеїну та прокаїну,  $50 \text{ мг/дм}^3$  левамизолу. Суттєвої біодеструкції стрептоциду та норсульфазолу не було досягнуто, проте сульфаніламідні

речовини у концентрації  $10 \text{ мг/дм}^3$  не заважали біодеструкції сахарози біомасою мікроорганізмів. Рациональними умовами проведення біодеструкції є близьке до нейтрального рН середовища  $7 \pm 1$  та концентрація розчиненого кисню не менше  $6 \text{ мг/дм}^3$ .

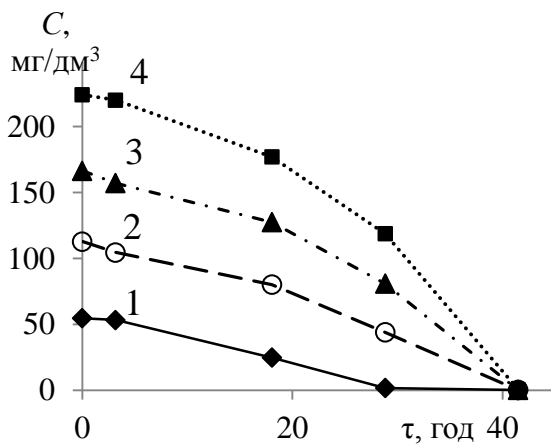


Рисунок 3 – Кінетика біодеструкції 55 (1), 110 (2), 165 (3) та  $220 \text{ мг/дм}^3$  (4) прокаїну адаптованою біомасою

Для дослідження кінетики біодеструкції (рис. 3) було обрано прокаїн, як речовину, що недостатньо вивчена у навколишньому середовищі, може виступати в якості фактора росту мікробної біомаси та порівняно активно розкладається адаптованою культурою мікроорганізмів.

Встановлено, що ступінь деструкції прокаїну продовж двох діб для всіх досліджених початкових концентрацій ФР ( $55\text{--}220 \text{ мг/дм}^3$ ) склав не менше 95%. При початковій концентрації прокаїну  $55 \text{ мг/дм}^3$  процес фактично завершується за 30 год. За допомогою кінетичного рівняння

першого порядку було розраховано константи швидкості біодеструкції прокаїну. Найбільша константа швидкості ( $0,151 \text{ год}^{-1}$ ) розкладання половини від початкової кількості ФР зафіксована при концентрації, до якої було адаптовано біомасу. Для більш високих початкових концентрацій був помітний ефект гальмування (інгібування) деструкції прокаїну. Існування лаг-фази на початку процесу вказує на перебіг додаткової адаптації до вищої концентрації ФР у розчині. У випадку високої концентрації ФР чи наявності резистентних речовин перспективним і рациональним може виявитись використання в єдиному процесі додатково до біомаси вуглецевого сорбенту з високою ємністю та кінетичною здатністю.

Кінетику вилучення підвищених концентрацій прокаїну з його водного розчину в сумісному процесі адсорбції на АВ КАУ і деструкції адаптованою біомасою наведено на рис. 4.

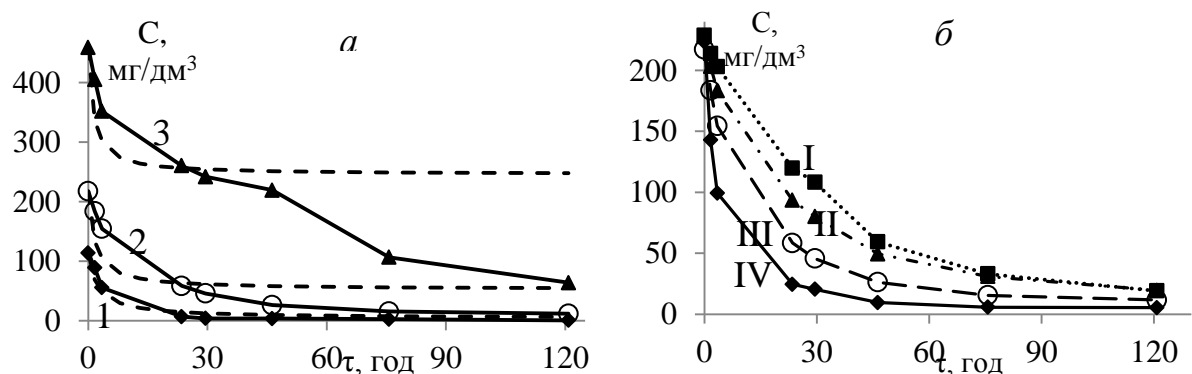


Рисунок 4 – Кінетика біосорбції прокаїну на КАУ при  $m_{AB} = 0,1 \text{ г}$  (а): при  $C_0, \text{ мг/дм}^3$ : 110 (1), 220 (2) та 450 (3); при  $C_0 = 220 \text{ мг/дм}^3$  (б): при  $m_{AB} = 0,025 \text{ г}$  (I),  $0,05 \text{ г}$  (II),  $0,1 \text{ г}$  (III),  $0,2 \text{ г}$  (IV)

Послідовність двох механізмів вилучення визначається домінуванням швидкості адсорбції на початковому етапі. Після заповнення основної частки доступного пористого простору АВ адсорбатом головним механізмом вилучення стає деструкція ФР, швидкість якої переважає адсорбцію.

При достатній дозі адсорбенту кінетична крива позбавляється лаг-фази ( $220 \text{ мг/дм}^3$ ), якщо ж залишкова концентрація прокаїну після адсорбційної стадії вище адаптаційного рівня для даної біомаси, ( $110 \text{ мг/дм}^3$ ), то етап інгібування деструкції зберігається ( $450 \text{ мг/дм}^3$ ). Адекватний вибір дози адсорбенту, що швидко зменшує високу початкову концентрацію прокаїну до величини нижче концентрації акліматизації, підвищує ефективність вилучення ФР. Багатофакторний аналіз кінетики біосорбції прокаїну показав безперечно домінування адсорбційних процесів впродовж 11 % від часу всього експерименту. Присутність в розчині адаптованої суспензії мікроорганізмів дозволяє більш повно видалити залишковий прокаїн. Тривалий контакт відпрацьованого сорбенту з суспендованою біомасою призводить до регенерації сорбенту внаслідок десорбції прокаїну з АВ в розчин завдяки виникненню зворотного градієнта концентрації і деструкції прокаїну суспендованою біомасою. Для глибокого вилучення прокаїну за описаним вище способом сумісного використання АВ і біомаси вкрай важливим є оптимізація часу контакту і вчасне виведення сорбенту з зони реакції.

У **п'ятому розділі** досліджено особливості динаміки адсорбції та біофільтрування ФР через нерухомий шар активного вугілля; показано значення адсорбційних властивостей завантаження фільтру, інокуляції шару та резистентності ФР для глибокого очищення води.

Порівняння ефективності біофільтрування модельного розчину відносно біорезистентного левамізолу ( $7,5 \pm 2,5 \text{ мг/дм}^3$ ) через нерухомі шари АВ F400, антрациту-фільтранту та кварцового піску підтвердило, що тільки у випадку адсорбенту досягається глибоке очищення води від ФР. Тоді як біофільтри з непористим завантаженням, інокульовані адаптованою суспензією мікроорганізмів, забезпечили видалення лише 1-20 % цільової речовини. Біологічно активне вугілля на базі F400 вилучало левамізол зі 100 % ефективністю протягом всього експерименту (більше 6 місяців). Час захисної дії шару БіоАВ зріс більше ніж на 80 % порівняно з теоретично розрахованою величиною для адсорбційного фільтру відповідних розмірів (від 110 до 202 діб).

Ефективність біосорбційної та адсорбційної систем у випадку вилучення з води ФР, що більш легко піддаються деструкції, було досліджено на прикладі модельного розчину прокаїну, що фільтрували через завантаження АВ КАУ (табл. 3). Одна з систем попередньо була інокульована суспензією адаптованих до ФР мікроорганізмів (КАУ-2). Закономірності зміни концентрації прокаїну у фільтратах  $C_i/C_0$  (рис. 5) дозволили встановити ресурс роботи біосорбера, який відповідає глибокому очищенню води (табл. 2). Аналіз динамічних кривих біофільтрування

розчину прокаїну було виконано за моделлю фронтального відпрацювання шару сорбенту із застосуванням рівняння Шилова.

Досліджені системи продемонстрували ефективну очистку від цільової речовини протягом 174 (КАУ-1) та 252 діб (КАУ-2), забезпечуючи повне вилучення прокаїну з модельного розчину. За результатами аналізу встановлено, що динамічна адсорбційна ємність обох шарів у колонках КАУ-1 та КАУ-2 виявилась вищою за рівноважну адсорбційну ємність, чим підтверджено біосорбційний механізм вилучення ФР в обох випадках.

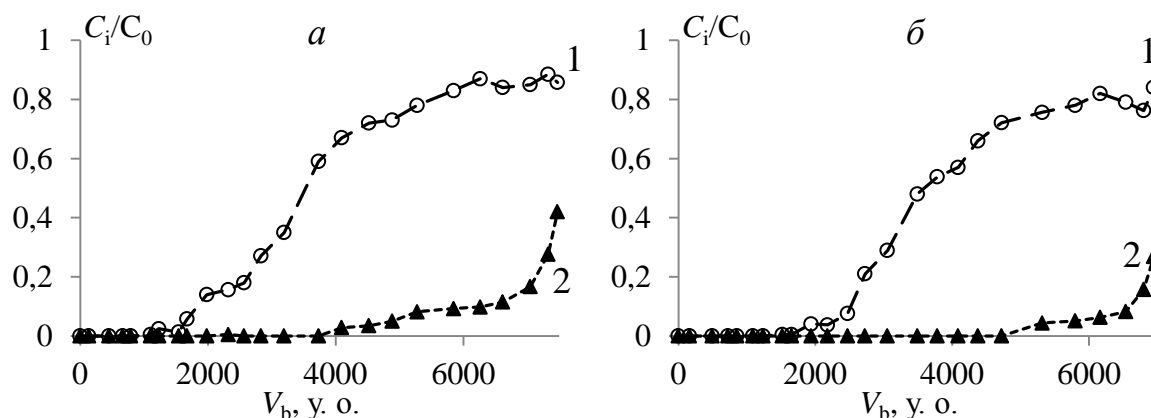


Рисунок 5 – Криві динаміки біофільтрування розчину прокаїну через колонки КАУ-1 (а) та КАУ-2 (б): повнота вилучення прокаїну після першого (1) та другого (2) шару БіоАВ

Таблиця 3 – Біофільтрування модельного розчину прокаїну через адсорбційний КАУ-1 та біологічно активний КАУ-2

Параметр	КАУ-1		КАУ-2	
	I шар	II шар	I шар	II шар
$h$ , м	0,07	0,16	0,075	0,165
$V_b$ , у.о.	1670	4100	1940	5300
$t_b$ , год	1490	4170	1870	6020
$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	20,69	21,03	20,61	21,39
$a_0$ , мг/см <sup>3</sup> АВ	76,63	76,84	76,58	77,05
$q$ , дм <sup>3</sup> /год	0,101	0,102	0,107	0,095

Примітка.  $h$  – висота фільтруючого шару;  $V_b$ , – проскоковий об'єм фільтрату;  $t_b$  – час проскоку;  $C_0$  – концентрація прокаїну у вхідному розчині;  $a_0$  – адсорбційна ємність КАУ при рівноважній концентрації прокаїну  $C_0$ .

Попередня інокуляція сорбенту адаптованою біомасою збільшила час захисної дії I шару КАУ-2 на 25% та II шару на 44% порівняно з КАУ-1. Очевидно, що в ході тривалого фільтрування в нестерильних умовах чистий адсорбційний шар був спонтанно інфікований і поступово трансформувався в біологічно активний. Попередньо інокульоване БіоАВ (КАУ-2) теж могло зазнавати зміни видової структури мікроорганізмів, однак продемонструвало більший ресурс (на 1200 умовних об'ємів) та вищу ефективність вилучення легко деградуючої ФР – прокаїну, ніж спонтанно інфікований адсорбент КАУ-1.

Сумісний процес вилучення ФР на БіоАВ складається з фізичної адсорбції, що призводить до зменшення доступної пористості АВ, та біодеструкції органічних речовин на поверхні зерен АВ і в агрегатах міжзернового простору. Дані динаміки (рис. 5) показують, що з часом ефективність процесу біосорбції знижується і виникає необхідність регенерації БіоАВ. Для підвищення економічної ефективності системи відновлення сорбенту бажано виконувати, уникаючи частоті термообробки, без перевантаження АВ та в екологічно прийнятний спосіб.

В роботі виконано та оцінено ефективність послідовної біорегенерації, реалізованої без вивантаження фільтраційної колонки з періодичним додаванням нутрієнтів та виведенням регенераційних вод. Оскільки попередньо встановлено, що основну частку адаптованої мікрофлори становили аеробні бактерії, що характеризувались відносно високим коефіцієнтом деструкції ( $5 \text{ мг/дм}^3 \cdot \text{год.}$ ), був використаний режим аерації завантаження. Для підвищення продуктивності деструкції ФР збільшували в колонці концентрацію активної мікрофлори, додатково вносячи в систему  $300 \text{ см}^3$  суспендованої адаптованої біомаси з наступними характеристиками: активність мембранної АТФ-ази  $3,1 \text{ мг Р/(мг Б} \cdot \text{год)}$ , вміст розчинного білку  $1,53 \text{ мг/дм}^3$ .

Було проведено біорегенерацію двох систем на основі АВ КАУ, відпрацьованих в ході біофільтрування модельного розчину прокаїну. Обробка тривала протягом 4 та 10 діб для колонок КАУ-2 та КАУ-1, відповідно. На рис. 6 показано динаміку ефективності вилучення прокаїну на відновлених сорбентах.

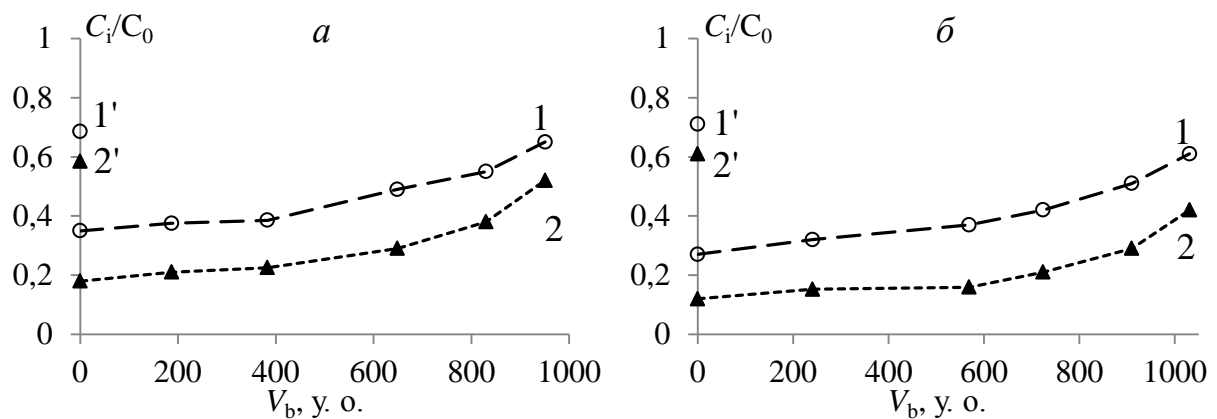


Рисунок 6 – Динаміка біофільтрування модельного розчину прокаїну через колонки КАУ-2 (а) та КАУ-1 (б) після біорегенерації: фільтрат після проходження I (1) та II шару (2) БіоАВ

В табл. 4 наведені експериментальні дані, що характеризують відносну кількість біоплівки на БіоАВ та її активність (за вмістом білку, концентрації завислих частинок, мутності, активності АТФ-ази у змивах з БіоАВ) до та після виконання регенераційних процедур.

Таблиця 4 – Характеристика змивів біоплівки зі зразків БіоАВ колонок КАУ-1 та КАУ-2

Зразок	Білок, мг/г БіоАВ	Акт. АТФ-ази, мг Р/мг Б·год	Завислі частки, мг/г БіоАВ	Мутність, НОМ/г БіоАВ
КАУ-1 верх	3,97	1,01	125	182
КАУ-1 низ	2,81	0,21	50	57
КАУ-2 верх	5,10	0,65	174	215
КАУ-2 низ	2,89	0,08	37	47
КАУ-1 рег.	2,37	1,95	73	85
КАУ-2 рег.	2,71	1,43	86	101

Згідно з отриманими результатами (рис. 6), після біорегенерації ефективність очищення води від прокаїну збільшилась в 2,5 рази після 4-х днів (КАУ-2) та в 3,25 рази після 10-ти днів обробки (КАУ-1). Позитивний ефект від проведеної регенерації позначився при очищенні близько 1000 у.о. вихідного розчину, хоча не вдалось досягти повного вилучення ФР з води.

З табл. 4 видно, що кількість біоплівки на АВ після регенерації зменшилась в середньому на 29-32 % (за концентрацією білку), але при цьому активність АТФ-ази зросла порівняно з дорегенераційними значеннями більш ніж в 2 рази, що свідчить про збільшення кількості живих мікроорганізмів на поверхні АВ. Під час подальшого біофільтрування прокаїну активність мікрофлори БіоАВ ще довго залишається значно вище дорегенераційного рівня (рис. 7): після проходження 900-1000 у.о. фільтрату активність мембранної АТФ-ази все ще на 40% вища, ніж до обробки.

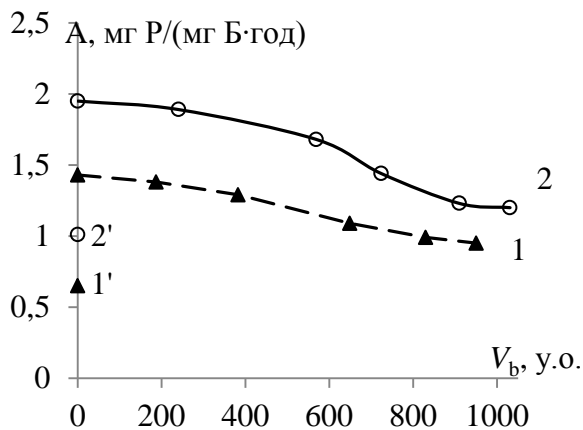


Рисунок 7 – Зміна активності АТФ-ази до (1', 2') та після регенерації в ході біофільтрування модельного розчину прокаїну протягом 4-х днів для колонки КАУ-2 (1) та 10-ти днів для КАУ-1 (2)

біоплівки в шарі БіоАВ і, як наслідок, продуктивності біодеструкції прокаїну.

Аналіз сорбційних характеристик регенованих сорбентів показав, що в ході обробки приріст пористості складає не більше 20 % від ємності відпрацьованого АВ КАУ-2. Збільшення тривалості біорегенерації з 4-х до 10-ти днів збільшувало йодне число АВ. Приріст становив близько 6% від ЙЧ свіжого АВ (ЙЧ=831 мг/г), що в сумі становило менше 30 % ємності свіжого адсорбенту. Це свідчить про те, що в процесі біорегенерації мікропориста структура АВ звільняється незадовільно і біосорбція ФР в подальших циклах здійснюється за рахунок мезо- і макропор сорбенту.

Позитивний ефект біорегенерації був досягнутий, головним чином, за рахунок підвищення активності

Рівноважно насичене в стерильних умовах АВ має істотно більшу пористість ( $\text{ЙЧ} = 548 \text{ мг/г}$ ), ніж біологічно активні зразки ( $185 \text{ мг/г}$ ). У відпрацьованому БіоАВ близько 65% пористого простору заблоковано продуктами життєдіяльності мікроорганізмів. Для глибокої регенерації БіоАВ необхідні операції, що дозволяють звільнити сорбент, в першу чергу, від біопродуктів, а також режими експлуатації системи, що не допускають критичне заповнення пор біопродуктами.

Швидкість біорегенерації в умовах «біопідсилення» адаптованою біомасою вірогідніше за все лімітується швидкістю десорбції прокаїну з БіоАВ. На це вказують незначні залишкові концентрації ФР у регенераційних водах, що сумарно склали не більше ніж  $1 \text{ мг/г}$  сорбенту. Виконано дослідження з вивчення можливості підвищення ступеня регенерації АВ за рахунок зміни абіотичних факторів: природи, кількості та температури елюенту. При технологічно критичному співвідношенні об'єму стічних вод до об'єму сорбенту 25:1 та часу контакту протягом 7 діб десорбція прокаїну з рівноважно насиченого АВ КАУ становила від 6 до 12 % при 20 і 70 °С, відповідно. Десорбція етиловим спиртом досягала за 2 доби більше 75% при кімнатній температурі. Способи реалізації десорбції різноманітні, деякі з них можуть бути технічно привабливими і заслуговувати подальшого дослідження, але їх практична реалізація потребує ретельної економічної оцінки.

## ВИСНОВКИ

Виконано комплекс досліджень по встановленню ефективності сорбції і біосорбції фармацевтичних речовин різної хімічної природи на активному вугіллі в рівноважному, кінетичному та динамічному режимах для обґрунтування раціональних умов біосорбційного вилучення ФР на АВ, яке інокульовано адаптованими мікроорганізмами-деструкторами.

1. Встановлені закономірності рівноважної адсорбції вказують на її залежність від розмірів і просторової структури молекул ФР та доступної для їх адсорбції пористості АВ, що заповнюється переважно за фізичним механізмом. Показано, що експериментальні дані рівноважної адсорбції ФР найбільш точно описують моделі Фрейдліха та Редліха-Петерсона, що свідчить про неоднорідність енергетичних взаємодій молекул ФР з поверхнею АВ.

2. Встановлено ряди кінетичної активності ФР (КОФ>СТР>ПР>НОР>ЛЕВ) при адсорбції на АВ (АА>F400>КАУ), і показано їх зворотну кореляцію з ліпофільністю молекул ФР та зміною вільної енергії адсорбції Гіббса. Досягнення адсорбційної рівноваги відбувається швидше на сорбентах з високою часткою мезопор у пористій структурі. Заповнення 50 % ємності АВ відбувається за 10 % часу, необхідного для досягнення рівноваги.

3. Досліджено деструкцію ФР спеціально адаптованою біомасою і показано, що суспензія змішаних природних культур мікроорганізмів здатна



до деструкції  $100 \text{ мг/дм}^3$  КОФ та ПР,  $50 \text{ мг/дм}^3$  ЛЕВ. Суттєвої біодеструкції СТР та НОР не зафіксовано. Раціональними умовами проведення біодеструкції є близьке до нейтрального рН середовища  $7 \pm 1$  та концентрація розчиненого кисню не менше  $6 \text{ мг/дм}^3$ .

4. Показано високу ефективність біосорбційного очищення води від біорезистентних ФР у дослідженні динаміки біосорбції левамізолу шаром F400, інокульованим адаптованою біомасою, у порівнянні з біофільтруванням (вилучення 1-28 % речовини). Час захисної дії шару БіоАВ перевищив теоретично розрахований за рівноважною адсорбцією більше, ніж на 80%.

5. Встановлено підвищення часу захисної дії шару КАУ від прокаїну при попередній інокуляції завантаження сорбенту (КАУ-2) адаптованою біомасою активного мулу на 430 та 1740 год. для I та II шару сорбенту у порівнянні з контрольною колонкою КАУ-1.

6. Зафіксовано зростання ефективності біосорбційного вилучення прокаїну в 2,5 та 3,25 рази при проведенні послідовної (в доповнення до квазістаціонарної) біорегенерації впродовж 4-х та 10-ти діб. Встановлено часткове (менше 30 %) звільнення адсорбційного простору та посилення активності АТФ-ази мікроорганізмів біоплівки в 2 рази, що позитивно вплинуло на ефективність подальшого очищення 1000 у.о. модельного розчину прокаїну.

7. Запропоновано визначення деструктивної активності біомаси за допомогою аналізу активності мембранної АТФ-ази мікроорганізмів-біодеструкторів. Показано пряму залежність між активністю АТФ-ази та ефективністю вилучення прокаїну з розчину під час біофільтрування модельного розчину прокаїну крізь біорегенований сорбент у динамічному режимі.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. **Корж Е. А.** Влияние характеристик активных углей на эффективность извлечения из воды фармацевтических препаратов различной химической природы / Е. А. Корж, С. К. Смолин, Н. А. Клименко // Химия и технология воды, 2016. – 38, № 2. – С. 150–160.

Участь в обговоренні об'єктів дослідження, проведення експериментальних досліджень, участь в обговоренні результатів та написанні статті.

2. Моделирование равновесной адсорбции фармацевтических веществ на разнопористых активных углях / **Е. А. Корж**, С. К. Смолин, Н. А. Клименко, Р. Э. Кемалова // Украинский химический журнал, 2016. – 82, № 5/6. – С. 94–102.

Проведення експериментальних досліджень, аналіз адекватності опису результатів за допомогою різних математичних моделей, участь в обговоренні та написанні статті.

3. **Корж Е. А.** Кинетика адсорбции фармацевтических веществ из водных растворов на активных углях / Е. А. Корж, С. К. Смолин, Н. А. Клименко // Химия и технология воды, 2016. – 38, № 4. – С. 342–354.

Проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів досліджень за допомогою математичних моделей, участь в обговоренні та написанні статті.

4. Биосорбция прокаина на биологически активном угле / **Е. А. Корж**, Н. А. Клименко, С. К. Смолин, Л. Р. Решетняк // Химия и технология воды, 2016. – 38, № 5. – С. 519–531.

Проведення експериментальних досліджень з біосорбції, аналіз результатів, участь в обговоренні та написанні статті.

5. **Корж Е. А.** Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях / Е. А. Корж, Н. А. Клименко // Проблемы современной науки и образования, 2017. – 87, № 5. – С. 7–13.

Проведення експериментальних досліджень та математична обробка результатів, участь в їх узагальненні, обговоренні та написанні статті.

6. Глубокая очистка сточных вод от синтетических органических загрязнений с помощью активных углей / С. К. Смолин, **Е. А. Корж**, Л. В. Васенко, О. В. Забнева, О. Г. Швиденко // Scientific Achievements 2015: international scientific and practical congress, 20 February 2015. – Prague: Publishing center of the International Scientific Association "Science & Genesis", 2015. – Vol. 1. – P. 126–128.

7. Исследование избирательной адсорбции кофеина активными углями / **Е. А. Корж**, С. К. Смолин // Сучасні проблеми хімії: шістнадцята міжнародна конференція студентів та аспірантів, 20-22 травня 2015 р.: тези доповідей та виступів. – К.: КНУ ім. Т. Шевченка, 2015.

8. **Корж Е. А.**, Смолин С. К. Моделирование равновесной адсорбции фармацевтических препаратов на активных углях // Международная научно-практическая конференция «Перспективы будущего и реалии сегодняшнего в технологиях водоподготовки», 18-19 ноября 2015 г. – К.: «Центр учебной литературы», 2015. – С. 147–148.

9. **Корж Е. А.**, Смолин С. К., Клименко Н. А. Моделирование кинетики адсорбции фармацевтических веществ на активных углях // VI міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, 20-22 квітня 2016 р. – К.: НТУУ «КПІ», 2016. – С. 162.

#### АНОТАЦІЯ

**Корж Є.О.** Сорбція та біосорбція фармацевтичних речовин на активованому вугіллі для ефективного їх вилучення з води. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України, Київ, 2017.

У дисертаційній роботі розглянуто проблему забруднення води речовинами фармацевтичного призначення та запропоновано шляхи її часткового вирішення за допомогою біосорбційних методів очищення.

Досліджено рівновагу та кінетику адсорбційного вилучення п'яти фармацевтичних речовин різної хімічної природи на сорбентах різної пористої структури, результати проаналізовано за допомогою різних математичних моделей. Встановлено адекватність опису експериментальних даних рівноваги за допомогою моделі Фрейндліха, та експериментальних даних кінетики за допомогою моделі псевдо-другого порядку. Показано залежність адсорбційної активності ФР від ліпофільності молекули адсорбату, а також встановлено селективність адсорбції досліджуваних речовин за зменшенням вільної енергії адсорбції Гіббса.

Досліджено ефективність біологічного очищення води від ФР активним мулом, встановлено константи швидкості деструкції прокаїну адаптованою біомасою при різних початкових концентраціях прокаїну. Проаналізовано біосорбційне очищення обмеженого об'єму модельного розчину від прокаїну, визначено внесок біодеструкції при різних наванженнях сорбенту та початковій концентрації прокаїну у розчині.

Порівняно ефективність біофільтрування та біосорбційного очищення води від резистентних ФР на прикладі левамізолу у динамічному режимі. Досліджено вплив попередньої інокуляції завантаження на динаміку біосорбційного вилучення прокаїну на активному вугіллі, визначено ресурс роботи біофільтрів. Проведено послідовну біорегенерацію відпрацьованого у біофільтруванні прокаїну сорбенту, встановлено незначне відновлення пористості БіоАВ та посилення активності АТФ-ази біоплівки в два рази. Сумарний ефект біорегенерації покращив ефективність роботи біофільтра при біофільтруванні близько 1000 у.о. модельного розчину.

*Ключові слова:* біосорбція, адсорбція, фармацевтичні речовини, моделювання, водні розчини.

## АННОТАЦІЯ

**Корж Е.А.** Сорбция и биосорбции фармацевтических веществ на активированном угле для эффективного их извлечения из воды. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 21.06.01 – экологическая безопасность. Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев, 2017.

В диссертационной работе рассмотрена проблема загрязнения воды веществами фармацевтического назначения и предложены пути ее частичного решения с помощью биосорбционных методов очистки.

Исследованы равновесие и кинетика адсорбционного извлечения пяти фармацевтических веществ (ФВ) различной химической природы на сорбентах различной пористой структуры, результаты проанализированы с помощью различных математических моделей. Установлена адекватность

описания экспериментальных данных равновесия с помощью модели Фрейндлиха, и экспериментальных данных кинетики с помощью модели псевдо-второго порядка. Показана зависимость адсорбционной активности ФВ от липофильности молекулы адсорбата, а также установлена селективность адсорбции исследуемых веществ по уменьшению свободной энергии адсорбции Гиббса.

Исследована эффективность биологической очистки воды от ФВ активным илом, установлено константы скорости деструкции прокаина адаптированной биомассой при различных начальных концентрациях прокаина. Проанализирована биосорбционная очистка ограниченного объема модельного раствора прокаина, определен вклад биодеструкции при различных навесках сорбента и начальной концентрации прокаина в растворе.

Сопоставлены эффективность биофильтрации и биосорбционной очистки воды от резистентных ФВ на примере левамизола в динамическом режиме. Исследовано влияние предварительной инокуляции загрузки на динамику биосорбционного извлечения прокаина на активном угле, определен ресурс работы биофильтров. Проведена последовательная биорегенерация отработанного при биофильтрации прокаина сорбента, установлено незначительное восстановление пористости БиоАУ и усиление активности АТФ-азы биопленки в два раза. Суммарный эффект биорегенерации улучшил эффективность работы биофильтра при биофильтрации около 1000 у.о. модельного раствора.

*Ключевые слова:* биосорбция, адсорбция, фармацевтические вещества, моделирование, водные растворы.

#### ABSTRACT

**Korzh E.O.** Sorption and biosorption of pharmaceutical substances on activated carbon for its efficient removal from water. – On rights of a manuscript.

The thesis is submitted for the obtaining the Candidate of Chemical Sciences Degree on the speciality 21.06.01 – Ecological safety. Institute of Colloid and Water Chemistry A. V. Dumanskiy name of Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

In the thesis the problem of water pollution with pharmaceutical substances (PS) was considered and the ways of its partial solution by using biosorptional purification methods was proposed.

Adsorption equilibrium and kinetics of extraction of five pharmaceutical substances with different chemical nature by sorbents with different porous structures was investigated, the results were analyzed using various mathematical models. Experimental equilibrium data described most adequately by Freundlich model, and experimental kinetic data described most adequately by pseudo-second order model. The dependence of adsorption activity of PS from its lipophilicity was showed and absorption selectivity of these substances by the decrease of free energy of Gibbs adsorption was established.

The efficiency of biological water treatment from PS by activated sludge were investigated, rate constants of procaine degradation by adapted biomass at different initial concentrations were set. Biosorptional purification of limited volume of model procaine solution was analyzed, contribution of biodegradation at different weights of sorbent and initial concentrations of procaine in solution was defined.

Efficiency of biofiltration and biosorptional purification from resistant PS was compared on levamisole example in dynamic conditions. The effect of prior inoculation of downloads in the dynamics of biosorptional removal of procaine on activated carbon was investigated, resource of biofilters was defined. Was carried a consistent bioregeneration of sorbent, spent in procaine biofiltration, founded a slight recovery of BioAC porosity and twice increase of ATPase activity of biofilm. The total bioregeneration effect improved efficiency of the biofilters at biofiltration about 1000 c.v. of a model solution.

*Key words:* biosorbition, adsorption, pharmaceutical substances, modeling, aqueous solutions.