

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

На правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Науковий керівник  
Мешкова-Клименко Наталія Аркадіївна  
доктор хімічних наук, професор

Київ – 2017

## ЗМІСТ

ЗМІСТ.....	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ФАРМАЦЕВТИЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ: НАСЛІДКИ ТА ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ.....	12
1.1 Забруднення довкілля органічними фармацевтичними речовинами.....	12
1.1.1 Характеристика фармацевтичних відходів.....	12
1.1.2 Джерела фармацевтичних відходів.....	14
1.1.3 Моніторинг вмісту ФР у природних водних об'єктах.....	15
1.1.4 Вплив ФР на якість водних екосистем та здоров'я людини.....	18
1.2 Методи очищення води від органічних ФР.....	21
1.2.1 Біологічні методи.....	21
1.2.2 Фізико-хімічні методи.....	23
1.2.3 Адсорбційні технології видалення ФР.....	29
1.3 Біосорбційний метод видалення органічних забруднювачів.....	32
Висновки до розділу 1.....	35
РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	37
2.1 Об'єкти дослідження.....	37
2.1.1 Фармацевтичні речовини.....	37
2.1.2 Активні вугілля.....	39
2.2 Метод кількісного визначення ФР у водному розчині.....	41
2.3 Методи дослідження характеристик активного вугілля.....	43
2.3.1 Визначення йодного числа сорбенту.....	43
2.3.2 Визначення показника адсорбції за метиленовим блакитним.....	43

2.3.3	Визначення статичної обмінної ємності АВ.....	43
2.3.4	Визначення точки нульового заряду сорбенту.....	44
2.4	Методи дослідження адсорбції на АВ.....	45
2.4.1	Отримання рівноважних ізотерм адсорбції.....	45
2.4.2	Розрахунок зміни вільної енергії адсорбції Гіббса.....	45
2.4.3	Дослідження кінетики адсорбції.....	46
2.5	Методики адаптації біомаси до деструкції ФР та аналізу її характеристик.....	47
2.5.1	Адаптація активного мулу до деструкції ФР.....	47
2.5.2	Визначення мутності та завислих часток у розчині.....	48
2.5.3	Визначення вмісту розчиненого кисню, розчинених речовин та рН розчину.....	48
2.5.4	Визначення ХСК.....	48
2.5.5	Виділення сумарної фракції плазматичних мембран.....	49
2.5.6	Визначення вмісту білків модифікованим методом Лоурі.....	49
2.5.7	Визначення АТФ-азної активності методом Фіске-Суббароу.....	50
2.5.8	Дослідження кінетики біодеструкції та біосорбції прокаїну.....	50
2.6	Дослідження біосорбції ФР у динамічному режимі.....	51
2.7	Дослідження біорегенерації відпрацьованого БіоАВ.....	53
2.8	Статистична обробка експериментальних даних.....	54
2.8.1	Оцінка відтворюваності спектрофотометричного аналізу.....	54
2.8.2	Оцінка похибки при визначенні адсорбції ФР.....	57
2.8.3	Моделювання рівноважної адсорбції.....	57
2.8.4	Моделювання кінетики адсорбції.....	59
2.8.5	Моделювання кінетики біодеструкції та біосорбції ФР... ..	61
<b>РОЗДІЛ 3 АДСОРБЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН АКТИВНИМ ВУГІЛЛЯМ З ВОДНОГО РОЗЧИНУ.....</b>		
3.1	Ізотерми рівноважної адсорбції ФР.....	62

3.2	Моделювання рівноважної адсорбції ФР.....	67
3.3	Кінетика адсорбції ФР.....	73
3.4	Моделювання нерівноважної адсорбції ФР.....	78
3.5	Вплив бензоату натрію на адсорбційне вилучення кофеїну.....	84
	Висновки до розділу 3.....	87
РОЗДІЛ 4 БІОДЕСТРУКЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН В ОБ'ЄМІ РОЗЧИНУ.....		89
4.1	Оцінка придатності ФР до біодеструкції активним мулом.....	89
4.2	Кінетика біодеструкції прокаїну.....	95
4.3	Кінетика біосорбції прокаїну в обмеженому об'ємі розчину....	98
4.4	Багатофакторний аналіз впливу адсорбційної та мікробіологічної складових на вилучення ФР з води.....	103
	Висновки до розділу 4.....	107
РОЗДІЛ 5 ДИНАМІКА ВИЛУЧЕННЯ ПРОКАЇНУ ТА ЛЕВАМІЗОЛУ НЕРУХОМИМ ШАРОМ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ.....		109
5.1	Дослідження динаміки біосорбції-біодеструкції левамизолу шаром біологічно активного сорбенту.....	109
5.2	Біосорбція прокаїну нерухомим шаром активного вугілля....	114
5.3	Біорегенерація шару БіоАВ, відпрацьованого в динаміці біофільтрування прокаїну.....	119
	Висновки до розділу 5.....	126
	ВИСНОВКИ.....	127
	ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	129
	ДОДАТКИ.....	145

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

АА	активований антрацит
АВ	активоване вугілля
АТФ	аденозінтрифосфат
Б	білок
БЕН	бензоат натрію
БЕТ	Брунауера-Еммета-Теллера
БіоАВ	біологічно активне вугілля
ВООЗ	Всесвітня організація охорони здоров'я
ВРО	вільнорадикальне окиснення
ГАВ	гранульоване активне вугілля
год	година
ЗЧ	завислі частки
ЙЧ	йодне число
КАУ	кісточкове активне вугілля (косточковый активный уголь)
КБ	кофеїн-бензоат натрію
КОФ	кофеїн
ЛЕВ	левамізол
ЛЗ	лікарський засіб
МБ	метиленовий блакитний
МПА	м'ясо-пептонний агар
НОР	норсульфазол
ПОР	природні органічні речовини
ПР	прокаїн
<i>n</i> ХА	<i>n</i> -хлоранілін
РР	розчинені речовини
ТНЗ	точка нульового заряду
Трис	трисгідроксиметиламіноетан

СОЄ	статична обмінна ємність
СТР	стрептоцид
у.о.	умовний об'єм
УФ	ультрафіолет
ФВ	фармацевтичні відходи
ФП	фармацевтичний препарат
ФР	фармацевтична речовина
хв	хвилина
ХСК	хімічне споживання кисню

## ВСТУП

**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 житлових будинків.

Зараз налагоджена лише утилізація відходів фармацевтичних виробництв, а населення та іноді аптечні заклади утилізують на власний розсуд не повністю використані ліки та ліки, 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 глибокого очищення стічних вод медичних закладів від фармацевтичних речовин (ФР) перед їх

надходженням до міських очисних споруд. Одним з методів глибокого очищення води від фармацевтичних речовин може бути біосорбція на активному вугіллі (АВ), яка застосовується для видалення мікроконцентрацій таких небезпечних та токсичних речовин, як хлор- та нітрофеноли, пестициди та ПАР.

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

Дисертаційну роботу виконано у відділі сорбції та біології очищення води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України у відповідності з науково-дослідницькими тематиками відділу та календарними планами 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 кондиціювання 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 завдання:

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 двох- та трьохшарових 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: сорбційні та біосорбційні статичні, кінетичні та динамічні дослідження та пов'язані з ними математичні розрахунки, аналіз структурно-сорбційних характеристик сорбентів; оброблено та проаналізовано 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.); XVI міжнародна конференція студентів та аспірантів “Сучасні проблеми хімії” (Київ, Україна, 2015 р.); міжнародна науково-практична конференція «Перспективы будущего и реалии сегодняшнего в технологиях водоподготовки» (Київ, Україна, 2015 р.), VI міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (Київ, Україна, 2016).

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

**Структура й обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків, та списку використаних джерел з 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.

# РОЗДІЛ 1

## ЗАБРУДНЕННЯ ПРИРОДНИХ ВОДНИХ ОБ'ЄКТІВ ФАРМАЦЕВТИЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ: НАСЛІДКИ ТА ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ

### 1.1 Забруднення довкілля органічними фармацевтичними речовинами

Фізіологічно активні речовини фармацевтичних препаратів (ФП) в останні роки розглядають в якості потенційно небезпечних забруднювачів оточуючого середовища. Погіршення екологічної ситуації та зростання рівня захворюваності населення обумовлюють необхідність пошуку та виробництва нових ФП і сприяють зростанню обсягів випуску фармацевтичної продукції. Так, за оцінками міжнародної аналітичної компанії «IMS Health Consulting» у 2014 р. обсяг світового фармацевтичного ринку сягнув 1057 млрд. доларів США, що на 8,4 % перевищує 2013 р. [1]. Згідно з доповіддю аналітиків компанії «Helicopter View», загальний обсяг фармацевтичного ринку України в 2014 р. склав 40,8 млрд. грн., що становить на 13,8 % більше порівняно з 2013 р.; обсяг продажу лікарських засобів (ЛЗ) склав 1,1 млрд. упаковок. При цьому спостерігається поступове зростання частки вітчизняної продукції у структурі споживання [2].

Динамічне зростання виробництва та споживання фармацевтичних препаратів призводить до збільшення антропогенного навантаження на довкілля. У результаті цього відбувається забруднення природних водних об'єктів фармацевтичними відходами (ФВ), що може призвести до непередбачуваних наслідків.

#### 1.1.1 Характеристика фармацевтичних відходів

ФП – це речовини або суміші речовин, призначені для профілактики, діагностики, лікування захворювань і т.п. Лікарські форми ФП, крім одного або кількох діючих компонентів (фізіологічно активних речовин), можуть містити додаткові інгредієнти – наповнювачі, ароматизатори,

підсолоджувачі, барвники тощо. При цьому, допоміжні компоненти здебільшого не становлять загрози навколишньому середовищу [3].

Відповідно до положень Базельської конвенції (1998 р.), фармацевтичними відходами вважаються відходи медичних закладів, виробництва та переробки ФП, у т.ч. біоцидів та фітофармпрепаратів; фармацевтичні товари, невикористані або неякісні лікарські засоби, препарати у пошкодженому пакуванні або з вичерпаним терміном придатності. Усі види ФВ визначено екологічно небезпечними та віднесено до Жовтого переліку [4].

Нині в Україні відсутня налагоджена та ефективна система рециклінгу ФВ. Згідно з наказом МОЗ України № 242 (від 24.04.2015), зареєстрованим у Мінюсті України 18.05.2015 за № 550/26995 «Про затвердження Правил утилізації та знищення лікарських засобів», суб'єкти господарювання, в яких наявні ЛЗ, непридатні для подальшого використання, мають передавати їх у встановленому порядку для утилізації або знешкодження до суб'єктів господарювання з відповідними ліцензіями на провадження господарської діяльності у сфері поводження з небезпечними відходами [5, 6].

ФП можна класифікувати з використанням різних підходів, зокрема:

- за хімічною структурою молекули діючого компонента (похідні імідазолу, сульфаніламідні препарати тощо);
- за фармакотерапевтичною групою (анальгетики, психостимулятори, антибіотики та ін.);
- за нозологічним принципом (препарати для лікування інфаркту міокарду, бронхіальної астми тощо);
- за ступенем токсичності (малотоксичні, помірно токсичні, високо токсичні, надзвичайно токсичні) [7].

Залежно від хімічної структури активного компонента ФВ, кожна група речовин має власну швидкість біорозкладу в природних умовах. ФР та їх метаболіти можуть проявляти непередбачувану біологічну активність навіть у мікроконцентраціях, особливо при взаємодії один з одним внаслідок

здатності до акумуляції, трансформації та синергізму. Безпечними для довкілля вважаються лише ті групи ФП, що містять препарати трав та компоненти метаболізму людини: білки, вуглеводи, ліпіди, амінокислоти, вітаміни [8]. Таким чином, група ФВ є дуже неоднорідною за хімічним складом та властивостями, що ускладнює пошук універсальних методів їхньої нейтралізації.

### 1.1.2 Джерела фармацевтичних відходів

Екологічна безпека фармацевтичних підприємств регулюється чинним законодавством. Завдяки впровадженню екотехнологій та розробці ефективних систем очищення ФВ, підвищених вимог стандартів якості та екологічної безпеки державними органами здійснюється моніторинг та контроль антропогенного навантаження фармацевтичних підприємств на довкілля.

Основним неконтрольованим джерелом ФВ виступають споживачі ФП (рис. 1.1). В організмі людини ФР частково підпадають метаболізму та екскретуються, після чого потрапляють до стічних вод як лікарських закладів, так і міської каналізації. Другим важливим джерелом ФВ виступають протерміновані та неякісні ЛЗ, які потрапляють безпосередньо на полігони твердих побутових відходів. Під впливом абіотичних факторів (сонячного опромінення, опадів) може відбуватись часткова трансформація ФР та їх вимивання у ґрунтові води. Таким чином, ФР надходять до природних вод разом з недостатньо очищеними стічними та ґрунтовими водами.

Стічні води медичних закладів майже ніколи не очищують перед скидом до мережі міських стічних вод. Міські очисні споруди не пристосовані для очищення ФВ. Хоча деякі ФР, проходячи крізь міські очисні споруди, видаляються за рахунок біодеградації або адсорбції на активному мулі, значна їхня частка потрапляє до навколишнього середовища. Концентрації ФР у цих стічних водах можуть сягати понад  $1 \text{ г/дм}^3$  [9].



Рисунок 1.1 – Шляхи надходження фармацевтичних речовин до природних водних об'єктів (за [10] зі змінами)

Світовий фармацевтичний ринок налічує близько 5000 активних фармацевтичних субстанцій [11]. Згідно з дослідженнями, у стічних водах, що пройшли очистку на міських очисних спорудах, виявлено близько 170 лікарських речовин різних класів фізіологічної активності та токсичності [12]. Слід відзначити, що проблеми надходження ФР і їх метаболітів до водних об'єктів разом із частково очищеними стічними і ґрунтовими водами, та їхня подальша участь вивчені недостатньо.

### 1.1.3 Моніторинг вмісту ФР у природних водних об'єктах

Найвищі концентрації ФР у природних поверхневих водах спостерігаються поблизу та нижче за течією водоскидів стічних вод великих міст. Втім, дослідження з моніторингу якості природних вод у всьому світі вказують на присутність ФР у мікрокількостях (від мг до нг/дм<sup>3</sup>) у водних об'єктах навіть на великих відстанях від населених пунктів [13].

Найбільшу кількість досліджень із моніторингу ФР у природних водах (табл. 1.1) проведено у розвинених країнах світу: США, Швеції, Німеччині, Канаді тощо [14, 15]. Серед ФР, виявлених у поверхневих водах США [16], найвищі концентрації властиві ібупрофену, найнижчі – ципрофлоксацину. Схожа картина спостерігається й для Швеції [17] – вищі концентрації характерні для анальгетиків, нижчі – для антибіотиків. Значно вищі концентрації антибіотиків зафіксовано у водних об'єктах таких країн, як Індія та Китай [13, 18].

Таблиця 1.1 – Концентрації лікарських засобів у природних водах

Фармакотерапевтична група	Діюча речовина	Країна	Концентрація, $10^{-6}$ г/дм <sup>3</sup>	Джерело інформації
Антибіотики	ципрофлоксацин	Індія	10-2500	[13]
		США	0,03	[16]
		Швеція	0,025	[17]
	норфлоксацин	США	0,12	[16]
		Швеція	0,076	[17]
	сульфометоксазол	США	1,9	[16]
		Швеція	0,14	[17]
	тетрациклін	США	0,11	[16]
окситетрациклін	Китай	250	[18]	
сульфаніламід	Данія	0,05-6,5	[19]	
Анальгетики та протизапальні засоби	диклофенак	США	1,0	[16]
		Швеція	0,81	[17]
		Німеччина	0,015-1,2	[20]
		Україна	0,235	[21]
	напроксен	США	0,39	[16]
		Швеція	0,074	[17]
ібупрофен	США	3,4	[16]	
β-блокатори	бісопролол	США	2,9	[16]
	метопролол		2,2	
Психостимулятор	кофеїн	Польща	0,014-0,85	[22]
		Індія	0,1-6,9	[23]
		Китай	0,024-0,564	[24]
		Україна	0,15	[21]
Протиепілептичний засіб	карбамазепін	Канада	0,03	[21]
		Україна	0,275	
Місцеві анестетики	мепивакаїн	Швейцарія	0,03	[25]
	прілокаїн		0,05-0,32	



Тобто, варіативність переліку ФР у складі водних ресурсів різних країн зумовлена географічно-соціальними та сезонними чинниками зміни структури споживання ФП, а також ефективністю технологій очищення стічних вод. Згідно з переважною більшістю досліджень, присутність ФР у воді встановлено в концентраціях, нижчих за мінімальний поріг прояву біологічної активності. Занепокоєння викликають лише водозабори питної води, розташовані безпосередньо в місцях локального погіршення екологічного стану водойм.

В ході реалізації проекту KNAPPE (The Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters), фінансованого Головним Управлінням Дослідженнями Європейської Комісії, було розроблено рекомендації щодо зниження негативного впливу ФР на навколишнє середовище. Запропоновано впровадження наступних заходів [26]:

- обов'язковий моніторинг ефективності видалення ФР на очисних спорудах та їх подальшої участі;
- поглиблення досліджень екологічної небезпеки ФП;
- розробка достовірних та обґрунтованих методів визначення хронічної токсичності води з низьким вмістом ФР;
- підвищення важливості результатів моніторингу ФР для оцінки екологічних ризиків;
- розробка та застосування екологічно безпечних ФП;
- посилення контролю за викидами ФР в оточуюче середовище та пошук шляхів їх мінімізації.

Моніторинг фармацевтичних компонентів в Україні майже не проводиться через відсутність відповідної аналітичної та законодавчої бази. Дослідженнями Ю.Ю. Виставної та О.Ю. Руско [21] у воді р. Лопань (м. Харків) було виявлено 15 фармацевтичних речовин, серед яких карбамазепін, диклофенак та кофеїн проявляють високу здатність до акумуляції. Вміст карбамазепіну перевищує ліміт шкідливого впливу на водні організми (рачки) та є екологічно небезпечним. Тому актуальним залишається питання

моніторингу ФР у інших важливих водних об'єктах України – р. Дніпро, Дністер, Південний Буг та ін.

Таким чином, гідробіонти у природних водах постійно підпадають під комплексний вплив суміші ФР у низьких концентраціях. Діючі речовини ФП характеризуються гострою та хронічною токсичністю та представляють собою потенційну небезпеку для водних екосистем і здоров'я людини. Окремою проблемою є питання видалення ФР у технологічному процесі підготовки питної води.

#### 1.1.4 Вплив ФР на якість водних екосистем та здоров'я людини

Пріоритетними для досліджень ВООЗ визнано групи ФП, які проявляють високу стійкість до розкладу в природних умовах [20]. Дослідженнями Європейської програми з оцінки екологічного ризику ФР (Environmental Risk Assessment) вищий пріоритет надано гормонам, антибіотикам та цитостатичним субстанціям, психотропним речовинам, протизапальним препаратам та  $\beta$ -блокаторам [8]. Серед ФР та їх метаболітів найбільшу увагу дослідників приділено антибіотикам, протизапальним препаратам, анальгетикам, антиконвульсивним засобам та транквілізаторам, що відповідає рівню їх споживання населенням [12, 27, 28].

Найбільш розповсюдженими гормональними речовинами, які проходять крізь міські очисні споруди, є естрогени, особливо синтетична ФР етиніл естрадіол, що використовується в оральних контрацептивах. Лабораторними дослідженнями підтверджено роль вказаної речовини у фемінізації чоловічих особин риб навіть при концентраціях в декілька нг/дм<sup>3</sup>. У природних умовах це призвело до порушення репродуктивного циклу деяких видів риб та їхнього поступового вимирання [29].

Серед нестероїдних протизапальних засобів найбільш наочний вплив на природні екосистеми здійснює диклофенак. Препарат вводять хворій великій рогатій худобі, після смерті якої він потрапляє до організму птахів-падальщиків, таких як грифи. Диклофенак викликає гостру ниркову

недостатність, і птах помирає протягом кількох днів. Інші нестероїдні протизапальні засоби, крім мелоксикаму, також виявилися токсичними для грифів [30].

Однією з найбільш досліджуваних лікарських речовин, як забрудників навколишнього середовища, є кофеїн, саме він вважається маркером антропогенної активності [22]. За ступенем токсичності він відноситься до помірно токсичних речовин, його вміст у міських водних об'єктах слугує одним з показників якості води [31]. Ця речовина характеризується високою водорозчинністю ( $K_p$  понад 10 г/дм<sup>3</sup>), низькою здатністю до акумуляції та високим коефіцієнтом вилучення на біологічних водоочисних спорудах (вище 80 %) [32].

Було проведено дослідження фотодеструкції та акумуляції кофеїну в донних відкладеннях у присутності водних мікроорганізмів. Встановлено руйнування понад 95 % кофеїну упродовж 32 діб; його найбільша стійкість спостерігалась у мулі суглинних ґрунтів. Кофеїн було виявлено у водоносному горизонті під системою міської каналізації, що свідчить про його здатність до дифузії крізь шар ґрунту в підземні води [33]. Також було досліджено сорбцію донними відкладеннями й інших ФР. Показано залежність між природою донних відкладень та ефективністю адсорбції ФР різної хімічної природи, запропоновано сорбційні моделі для прогнозу адсорбції ФР у донних відкладеннях [34].

Добре відомі прояви побічної дії антибіотиків на організм людини: алергічні реакції  $\beta$ -лактамів (пеніцилін G, метицилін), нефротоксичність (гентаміцин), чутливість до дії світла (хінолони), негативний вплив на розвиток зубів у дітей (тетрацикліни) [35]. Більше того, застосування сульфаніламідних та нітрофуранових препаратів під час вагітності сприяє підвищенню імовірності виникнення вроджених дефектів плоду [36].

Крім пригнічення розвитку інфекційних мікроорганізмів, антибіотики можуть чинити негативний вплив на нецільові організми, що відіграють важливу роль в функціонуванні природних екосистем. Антибіотики можуть

вибірково впливати на грампозитивні або грамнегативні бактерії відповідно до свого класу та призначення. Зокрема було зафіксовано підвищену чутливість нітрифікуючих та ціанобактерій до дії антимікробних препаратів [37]. Тести токсичності для водних рослин показують найбільшу чутливість для синьо-зелених водоростей та найменшу – для вищих рослин [38]. Наявність антибіотиків у природних водах пригнічує репродуктивні властивості популяцій, впливаючи на ранні стадії життя різних організмів, наприклад, дафній та личинок комарів [39]. Також було виявлено наслідки шкідливого впливу цих ФР на поведінку та життєвий цикл комах [40].

Антимікробні препарати не чинять безпосередній токсичний вплив на різні види риб у концентраціях, звичайних для природних вод. Проте, здатність до акумуляції антибіотиків у мулових донних відкладеннях викликає певні проблеми порушення процесів самоочищення на рибних фермах: локалізація високих концентрацій антибіотиків зменшує чисельність бактерій, здатних переробляти органічні речовини, та призводить до зростання каламутності водойм тощо [41].

Антибіотики можуть пригнічувати розвиток мікробіальних угруповань у каналізаційних системах та на біологічних очисних спорудах. Також внаслідок потрапляння антибіотиків та їх метаболітів у воду може відбуватися формування генетичної резистентності до дії ФР у мікроорганізмів, присутних на очисних спорудах та у питній воді [42].

Протиепілептичний препарат карбамазепін характеризується низькою швидкістю біодеградації, через що реєструється у природних водах. Його активний компонент негативно впливає на розвиток бактерій, водоростей, водних стадій життєвого циклу комарів, безхребетних та риб, особливо за наявності диклофенаку та клофібринової кислоти [43].

Також негативний вплив на довкілля здійснюють і ветеринарні ФП, які класифікують за рівнем їхньої небезпеки для навколишнього середовища на основі таких показників як водна та наземна токсичність, поширеність застосування, швидкість деградації та здатність до акумуляції [44]. Зокрема

левамізол віднесено до першої групи пріоритетності досліджень, прокаїн – до другої; при цьому обидва препарати вивчені недостатньо.

Таким чином, незважаючи на відмінності хімічної природи діючих речовин ФП, потрапляння всіх груп ФВ до природних водних об'єктів представляє небезпеку для екосистем та здоров'я людини. Найбільш раціональним підходом обмеження негативного впливу ФР на природні води слід визнати попередження їхнього забруднення: методи очищення мають бути глибокими, селективними та спрямованими саме проти фізіологічно активних ФР.

## 1.2 Методи очищення води від органічних ФР

### 1.2.1 Біологічні методи

Відомо, що найбільш поширеними методами знешкодження стічних вод є біологічні методи з використанням активного мулу. Це дозволяє зменшити концентрацію органічних речовин, знизити показник колірності, мутності та прибрати неприємний запах. Для біологічного очищення невеликих об'ємів побутових та промислових стічних вод використовують локальні очисні споруди – від найпростіших септиків до комплексних систем із блоками аеробної ферментації, анаеробного бродіння, нітрифікації тощо [45]. На міських очисних спорудах в Україні найчастіше використовують аеротенки з вторинними відстійниками та інколи біофільтри [46].

Технологічну реалізацію процесу очищення води активним мулом можна здійснити двома способами. Після блоку аеробного чи анаеробного реактора, в якому відбувається безпосередня взаємодія між стічними водами та активним мулом, має знаходитись блок вторинних відстійників або біомембрана, які дозволяють видалити завислі частки активного мулу. У випадку використання біомембрани вдається оперувати більшими концентраціями біомаси при менших розмірах установок [47].

Основною вимогою до біологічного очищення води від суміші органічних забруднювачів змішаними культурами мікроорганізмів є зниження токсичності дериватів, як поодиночі, так і у суміші. При цьому ключовими показниками процесу є виробництво ензимів мікроорганізмами-біоремедіаторами та швидкість розкладу забруднювачів. Здатність забруднювачів до біодеградації в значній мірі залежить від хімічної природи сполук. У більшості випадків сполуки з високою молекулярною масою, особливо ті, що містять циклічні структури та галогени, деградують значно повільніше, ніж сполуки з прямим вуглецевим ланцюгом та низькою молекулярною масою [48].

Більшість антибіотиків важко біорозкладаються активним мулом в аеробних умовах: наразі, з 17 протестованих сполук лише пеніцилін G був мінералізований повністю [49]. Деякі з них також погано біодеградують в анаеробних умовах [50]. Було встановлено, що ампіцилін, доксицилін, окситетрациклін, тіамфенікол та офлоксацин істотно розкладаються під час біофільтрування, еритроміцин – на 20 %, тоді як концентрація йозаміцину практично не змінюється [51-53]. На наш погляд, однією з причин низького рівня біодеструкції антибіотиків може бути їхня бактеріостатична дія.

Серед інших класів ФР, що привертають увагу дослідників, варто виділити нестероїдні протизапальні засоби. Мікробна біодеструкція диклофенаку за допомогою активного мулу призводить лише до часткового (до 50 %) видалення цільового компоненту та утворення 7 інших небезпечних метаболітів – серед них 1-(2,6-дихлордифеніл)-1,3-дигідро-2H-індол-2-он та 2,3-дихлор-N-(феніл)анілін [54]. Ступінь видалення ібупрофену виявився значно вищим – понад 90 %. Застосування піщаних біофільтрів дозволяє ефективно видаляти ібупрофен (понад 90 %) та напроксен (>80 %), проте значно гірше відбувається біодеструкція диклофенаку (до 28 %) та кетопрофену (16 %) [53]. Подібні відмінності в ефективності біодеструкції окремих препаратів свідчать про необхідність перегляду переліку рекомендованих ФП та їх заміну на більш екологічно безпечні аналоги.

Крім того, було проведено дослідження біотрансформації інших потенційно небезпечних класів ФР – гіполіпідемічних, антигіпертензивних, протиепілептичних засобів, антидепресантів та гормонів. Згідно з даними [52, 53], рівень видалення на міських водоочисних спорудах для гемфіброзилу складає близько 76 %, венлафаксину – 50 %, ірбесартану – 42 %, карбамазепіну – за різними даними від 10 до 50 %. Біофільтрування спричинює деградацію карбамазепіну на 11 %, етинілестрадіолу – на 7-22 %.

У цілому ефективність видалення ФР біологічними методами залежить від комплексного впливу багатьох факторів: хімічної природи молекул ФР, концентрації та деструктивної активності мікроорганізмів, температури і рН розчину, аерації та освітлення [55].

Біологічні методи очищення не можуть бути використані для токсичних промислових стічних вод і виявляються відносно ефективними при дуже низьких концентраціях ФР. Тому біологічне очищення зазвичай використовується у комплексі з іншими методами водопідготовки, як один із етапів очищення.

### 1.2.2 Фізико-хімічні методи

Фізико-хімічні методи видалення ФР можна поділити на дві групи – «фільтраційні» та «деструктивні». Фільтраційні методи очищення передбачають відокремлення забруднювачів без зміни їхньої хімічної структури з використанням мембранних чи адсорбційних технологій. Сутність деструктивних методів очищення полягає у руйнуванні органічних молекул ФР до більш екологічно безпечних дериватів. До останніх можна віднести хлорування, а також процеси вільнорадикального окиснення (ВРО) – озонування, УФ-опромінення, окиснення пероксидом водню, реактивом Фентона, фотохімічними та електрохімічними методами [56].

Більшість дослідників відзначають високу ефективність видалення антибіотиків за допомогою мембранних технологій (понад 90 %). В окремих випадках встановлено низький ступінь видалення цільового компонента

через невеликі розміри молекул, зокрема для тетрацикліну (50-80 %) та сульфаніламідів (11–20 %) [57-59].

Потреба у попередній водопідготовці, висока вартість мембран, необхідність їх частої заміни та утилізації відпрацьованих фільтрів робить застосування вказаного методу для видалення ФР економічно нерентабельним.

Хлорування є одним з найпоширеніших способів знезараження води. Цей метод може бути використаний для окиснення ФР у воді до менш токсичних сполук перед етапом біологічного очищення.

Хлорноватиста кислота вступає в окиснювальні реакції з органічними сполуками лікарських препаратів, реакції приєднання до ненасичених зв'язків або реакції електрофільного заміщення. Продуктами таких реакцій можуть бути потенційно небезпечні канцерогени – трихлорметан та хлороцтові кислоти [60].

Рідше для хлорування води використовують діоксид хлору ( $\text{ClO}_2$ ), гіпохлорит кальцію ( $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ) та деякі хлораміни. Однією з переваг при застосуванні діоксиду хлору для окиснення ФР є відсутність трихлорметану у продуктах реакції. Крім того, експериментально доведено вищу селективність діоксиду хлору, який реагує з фенольною та третинною аміногрупою мікрозабруднювачів за радикальним механізмом [61].

Було досліджено окиснення  $\beta$ -лактамних антибіотиків – амоксициліну, цефадоксилу та пеніциліну G діоксидом хлору. Показано високу інтенсивність реакції для амоксициліну та цефадоксилу за рахунок фенольної групи, тоді як реактивна здатність пеніциліну виявилась помітно меншою. Повна деградація амоксициліну та цефадоксилу спостерігалась через 1 хв, пеніциліну – через 2 год [62].

Було встановлено високу ефективність окиснення сульфаніламідів, карбадоксу і триметоприму діоксидом хлору (>90 %) [58]. Наявність природних органічних речовин (ПОР) у поверхневих водах річок значно



сповільнює швидкість деградації ФР. Внаслідок окиснення ПОР хлором та його сполуками можуть утворюватись токсичні хлорорганічні сполуки.

Процеси ВРО базуються на утворенні гідроксильних радикалів ( $\text{OH}\cdot$ ), що характеризуються більшою реакційною здатністю та меншою селективністю, ніж інші окиснювачі. Вільні гідроксильні радикали утворюються при обробці води озоном та пероксидом водню, особливо при поєднанні з УФ-опроміненням [57].

Високий окиснювальний потенціал озону та його здатність до розкладання з утворенням атомарного кисню робить можливою взаємодію з ФР прямим та непрямим шляхом. Пряме окиснення озоном можливе за наявності ненасичених зв'язків, ароматичного кільця або гетероатомів у структурі молекул ФР, здатних виступати в якості нуклеофільних агентів. Непряме окиснення відбувається за механізмом ВРО через розкладання озону у воді та утворення гідроксильних радикалів [63].

Було проведено дослідження впливу рН на деструкцію антибіотиків під час озонування. Швидкість деградації ФР зростає зі збільшенням рН, проте, за рахунок накопичення карбонових кислот, процес озонування може гальмуватися. Також відзначено відносну ефективність озонування (видалення ФР понад 50 %) при низькому ступені мінералізації речовини (>20 %) упродовж тривалого часу обробки озоном [57].

З метою підвищення ефективності цієї технології водоочищення озонування поєднують з УФ-опромінюванням та окисненням пероксидом водню. УФ-опромінювання може спричинювати безпосередню фотодеградацію деяких ФР або робити їх більш чутливими до дії гідроксильних радикалів. Внаслідок фотолізу озону у водному розчині утворюється пероксид водню, який виступає посередником утворення гідроксильних радикалів [62].

Механізм ВРО у технології водоочищення  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  є аналогічним; відмінність полягає лише в тому, що пероксид водню додатково вноситься у водне середовище. Встановлено, що додавання пероксиду водню у невеликих

концентраціях (до 15 %) підвищує ефективність видалення ФР під час озонування та їх здатність до подальшої біодеградації [63].

Авторами [64] розглянуто шляхи трансформації молекул найбільш розповсюджених груп ФР під час хлорування та озонування при підготовці питної води. Встановлено повноту метаболізму та найбільш ймовірні метаболіти, що утворюються внаслідок окиснення.

Метод озонування має низку недоліків: висока вартість обладнання та його обслуговування; обмежена ефективність масопереносу озону з газоподібної фази до рідкої [65]; залежність швидкості процесу від присутності ПОР, концентрації завислих часток, карбонатів, бікарбонатів, хлоридів, а також температури та рН.

Проблема ефективного масопереносу окиснювача в об'ємі водної фази вирішується застосуванням каталітичних методів. Реакція Фентона відбувається шляхом каталітичного розкладу пероксиду водню солями заліза у кислому середовищі.

Для підвищення ефективності утворення гідроксильних радикалів у реакції Фентона використовується УФ-опромінювання (фото-Фентон). Як джерело УФ-випромінювання можна використовувати сонячну енергію, що знизить собівартість методу [66].

Каталітичні системи на основі реакції Фентона мають низку переваг. Це, перш за все, недорогі та екологічно безпечні реагенти, здатні забезпечити відносно високу ефективність видалення ФР (53 % – для реакції Фентона; 74 % – фото-Фентона), а також підвищити здатність мікробруднювачів до біорозкладання. Одним із недоліків реакції Фентона є вузький оптимальний діапазон значень рН: при значеннях рН від 3 до 4 утворення гідроксильних радикалів відбувається найшвидше [67]. Втім, метод фото-Фентона непридатний для очищення комунальних, виробничих та медичних стічних вод із високими показниками ХСК та значним вмістом органічних речовин, оскільки висока каламутність перешкоджає проникненню УФ-випромінювання у товщу води.

Сутність методу напівпровідникового фотокаталізу полягає в активації fotocутливої поверхні напівпровідника (найчастіше використовують  $\text{TiO}_2$ ) штучним чи сонячним світлом. Поглинена енергія квантів світла спричиняє просування електронів з валентної зони до зони провідності, внаслідок чого утворюються «дірки» у валентній зоні. Енергії таких дірок достатньо для каталізу окисно-відновних реакцій, зокрема реакцій утворення гідроксильних радикалів із молекул води та гідроксид-іонів [68]. Звільнені з поверхні напівпровідника електрони можуть каталізувати утворення супероксид аніон радикалу ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) з розчиненого у воді кисню.

Крім того, адсорбований на поверхні твердої фази каталізатора субстрат може бути безпосередньо окиснений за рахунок переносу вільного електрона. Таким чином, фотокаталітична деструкція ФР може відбуватись як прямим шляхом, так і за механізмом ВРО. Ефективність фотокаталітичного очищення залежить від концентрації каталізатора та ФР, довжини хвилі, інтенсивності випромінювання, рН розчину, природи носія фотокаталізатора. Для досягнення належної ефективності очищення, води з високим вмістом суспендованих часток мають піддаватись попередній обробці – відстоюванню, фільтруванню, коагуляції тощо з метою зменшення мутності розчину [69].

Експериментально було доведено високу ефективність фотокаталітичних систем для видалення сульфаніламідів (>80 %) [70] та тетрацикліну (>98 %) [71], що супроводжується мінералізацією 40-70 % загального органічного вуглецю, зниженням токсичності та підвищенням здатності ФР до біорозкладання. Хоча ця технологія є перспективною для очищення природних вод із невеликою концентрацією органічних речовин, вона не знайшла широкого застосування у практиці водоочищення через відносно високу собівартість вихідних матеріалів та потребу у високій прозорості водного середовища.

Серед електрохімічних методів очищення води варто відзначити електрофлотацію, електрокоагуляцію, електрохімічне окиснення та його

поєднання з реакцією Фентона та УФ-опроміненням. Використання електрофлотації та електрокоагуляції для видалення ФР потребує високих витрат електроенергії, оскільки ефективність очищення прямо пропорційна щільності електричного струму, а це призводить до накопичення осаду та швидкого зносу електродів [72].

Електрохімічне окислення ФР може відбуватись прямим шляхом – адсорбцією полютантів на поверхні аноду та їх розкладанням під дією анодного обміну; та непрямим – під дією окисно-відновних пар металів Fe(III), Mn(III), або сильних окисників ( $O_3$ ,  $H_2O_2$  та ін.), що утворюються під дією електричного струму. Ефективність електрохімічного окиснення значною мірою залежить від швидкості дифузії молекул ФР та вторинних окиснювачів в об'ємі водного розчину [73].

Було досліджено застосування методу електрохімічного окиснення для різних ФР: блеоміцин та мітоміцин С майже не окиснюються, лінкоміцин розкладається на 30 %, епірубіцин – на 50 %, диклофенак – на 70-80 %, офлоксацин та окситетрациклін – на 99 % [57, 74]. Цей метод можна застосовувати для очищення токсичних і каламутних стічних вод, проте процес очищення характеризується незначною швидкістю та високою вартістю експлуатації установок.

Поєднання методів електрохімічного окиснення з реакцією Фентона (електро-Фентон) та фотокаталітичними процесами (фотоелектро-Фентон) дозволяє досягти майже повної мінералізації органічних речовин [66].

Експериментально було виявлено мінералізацію ібупрофену на 86 % та парацетамолу на 97 % протягом 3 годин при застосуванні методу фотоелектро-Фентона [75]. Застосування цього методу потребує певного рівня прозорості розчину, що вимагає попередньої підготовки стічних вод.

Отже, застосування окремих фізико-хімічних методів очищення або їх комбінації дозволяє видалити з водного середовища більшість ФР. Втім, ефективність видалення тим чи іншим методом значно коливається залежно від вмісту забруднювачів у воді. Шкідливий вплив ФР на довкілля потребує

застосування методів глибокого очищення стічних вод, що можливо лише у випадку підбору індивідуальних технологічних схем очищення.

### 1.2.3 Адсорбційні технології видалення ФР

Адсорбційні технології є сучасними методами глибокого очищення води від багатьох небезпечних органічних забруднювачів, завдяки чому вони набули широкого практичного застосування.

Залежності від механізму вилучення адсорбтиву з розчину розрізняють фізичну та хімічну адсорбцію. Не завжди можна остаточно ідентифікувати механізм адсорбції – наприклад, окиснені активовані вугілля характеризуються високим вмістом поверхневих груп та розвиненою пористою структурою, що призводить до здійснення адсорбції за обома механізмами [76].

Як адсорбенти використовують природні (бентоніт, монтморилоніт, торф), штучні (активоване вугілля, штучні цеоліти, полісорби) та синтетичні матеріали (наноструктуровані вуглецеві сорбенти). Окремо варто виділити модифіковані сорбенти, імпрегновані хімічними реагентами задля підвищення ефективності видалення цільових забруднювачів.

Розробка технологічно ефективних адсорберів базується на двох ключових параметрах: адсорбційній ємності активного вугілля та необхідному часі контакту фаз. Статична ізотермічна адсорбція може передбачити лише кінцевий рівноважний стан системи та характеризує ємність АВ. Для оцінки часу контакту фаз використовується кінетичний аналіз, який дозволяє визначити швидкість поглинання адсорбату та час, необхідний для завершення процесу адсорбції [77, 78].

Адсорбція на активному вугіллі надає можливість видаляти з водних розчинів значний перелік полютантів із широким діапазоном значень молекулярних мас. Технологічно адсорбцію АВ найчастіше використовують для глибокого доочищення води з низьким вмістом органічних речовин. Це

дозволяє отримувати чисту воду високої якості та значно подовжує термін роботи адсорбера.

Після вичерпання адсорбційної ємності АВ постає питання утилізації відпрацьованого сорбенту або вибору методу регенерації його адсорбційної ємності. Існує кілька методів регенерації адсорбенту – термічна, хімічна та біологічна регенерація.

Термічна регенерація потребує вивантаження сорбенту з адсорберу та великих економічних затрат на нагрівання до 1000°C, дозволяє майже повністю відновити сорбційні характеристики та призводить до втрат 5-15 % сорбенту внаслідок обгорання та при перевантаженні [79].

Хімічна регенерація може здійснюватись і без вивантаження сорбенту прямо в адсорбційній колоні, якщо вона хімічно стійка до дії елюенту. Як елюент використовують органічні розчинники, водні розчини лугів, кислот та окисників, що дозволяють ефективно видалити адсорбовані речовини (адсорбати) з АВ. Застосування хімічної регенерації дозволяє відновити до 80 % вихідної адсорбційної ємності. Недоліком такого методу регенерації є необхідність утилізації концентрованих промивних вод [80].

Біологічна регенерація заснована на інокуляції шару адсорбенту штамами мікроорганізмів, адаптованих до біодеструкції адсорбатів, та потребує дотримання певного режиму регенерації – створення поживного водного середовища всередині колонки, аерації та періодичної заміни регенераційного розчину. Промивні води зазвичай повертають у «голову» адсорбера, що вирішує питання їх утилізації [81]. Ефективність біорегенерації залежить від здатності адсорбату до біодеградації, активності адаптованих мікроорганізмів-деструкторів, а також від відхилення умов регенерації від оптимальних. Технологія біорегенерації може бути застосована як до гранульованого, так і для порошкоподібного АВ [82].

Авторами [83] розглянуті закономірності адсорбції різних класів ФР на активних вугіллях, а також на альтернативних сорбційних матеріалах нижчої вартості – глині, хітозані, піску, цеолітах, графені. Обговорюється

можливість застосування адсорбції як бюджетної технології очищення фармацевтичних стічних вод. Вказується, що АВ зазвичай мають кращі адсорбційні властивості та вищу собівартість, ніж альтернативні сорбційні матеріали.

Було досліджено адсорбцію еритроміцину, карбамазепіну та левофлораксацину з води на трьох синтетичних органофільних цеолітах (Y, модерніт, ZSM-5). Найвищу адсорбційну ємність за досліджуваними ФР продемонстрував цеоліт Y ( $100 \text{ мг/дм}^3$ ), що пояснюється високою питомою поверхнею та розміром пор, ближчим до розмірів молекул адсорбтиву [84].

Проаналізовано закономірності адсорбції ацетамінофену, атенололу, клофібричної кислоти, диклофенаку, естрону, гемфіброзилу, ібупрофену, кетопрофену, сульфаметоксазолу, триметоприму та йопроміду на синтетичному мезопористому сорбенті SBA-15. Було зафіксовано зростання адсорбційної ємності вказаного сорбенту при збільшенні розміру молекул ФР, що зумовлено особливостями адсорбції у циліндричних порах [85]. Тобто, більшість синтетичних матеріалів, на відміну від АВ, характеризується вузьким розподілом пор за розмірами, що й полягає в основі вказаної закономірності.

Численними дослідженнями доведено високу ефективність видалення ФР адсорбцією на активному вугіллі. Зокрема, було вивчено кінетичні та рівноважні закономірності вилучення напроксену та карбамазепіну на гранульованих АВ F400 та СТІФ [86]. Встановлено високу адсорбційну ємність F400 за кофеїном ( $190,9 \text{ мг/г}$ ) та диклофенаком ( $233,9 \text{ мг/г}$ ) [32].

На ефективність адсорбційних технологій очищення значно впливають наступні характеристики: ліпофільність та водорозчинність адсорбтиву, заряд, поляризованість, розмір молекул, наявність ароматичних зв'язків та специфічних функціональних груп адсорбату. Так, аналізом ізотерм адсорбції в області дуже низьких концентрацій ( $10\text{-}800 \text{ нг/дм}^3$ ) було виявлено закономірну залежність адсорбційної активності речовини від ліпофільності:

нонілфенол адсорбується найгірше ( $\log K_{OW} = 5,8$ ), тоді як карбамазепін – найкраще ( $\log K_{OW} = 2,45$ ) [87].

Проаналізовано кінетику адсорбції нітроїмідазольних антибіотиків (метронідазол, діметрідазол, тінідазол та ронідазол) на АВ Sorbo, Merck та хімічно активованому нафтовому коксі. Встановлено, що визначальним фактором швидкості адсорбції є не розміри молекул, а, в першу чергу, фізична спорідненість молекул адсорбату та поверхні сорбенту [88].

Досліджено кінетику адсорбції парацетамолу та ібупрофену на хімічно активованому АВ з відходів сизалю. Встановлено роль поверхневих груп у електростатичній взаємодії дисоційованих молекул ФР з функціональними групами АВ [89]. За рахунок електростатичної взаємодії відбувається утворення донорно-акцепторних комплексів за участі карбонільних поверхневих груп АВ (донор) та ароматичних кілець органічних сполук (акцептор) [90].

Вибір оптимального сорбенту здійснюється на основі даних про структурно-сорбційні характеристики: загальний об'єм пор та питому площу поверхні, середню напівширину пор та розподілення пор за розмірами. Відновлення адсорбційної активності сорбентів після заповнення вільного адсорбційного об'єму молекулами адсорбату можна досягти шляхом термічної, хімічної або біологічної регенерації.

### 1.3 Біосорбційний метод видалення органічних забруднювачів

Технології біосорбційного очищення води АВ засновані на поєднанні явищ адсорбції та біологічної деструкції забруднюючих речовин. Одночасно зі здійсненням адсорбційних процесів відбувається біорегенерація АВ за рахунок біодеструкції молекул адсорбату в макропористому просторі та на поверхні зерна сорбенту. Внаслідок цього спостерігається часткова десорбція адсорбату, що призводить до підвищення адсорбційної ємності завантаження та подовження терміну ефективної роботи біофільтра. Також значно підвищується стійкість мікроорганізмів-біодеструкторів, які утворюють



біоплівку на поверхні сорбенту. Також різке зростання концентрації ФР у стічних водах, наприклад, внаслідок аварійного скиду на підприємстві, може компенсуватися за рахунок вільної адсорбційної ємності у пористій структурі сорбенту [91].

Біоплівку на поверхні АВ отримують двома способами: шляхом спонтанного формування внаслідок біофільтрування у нестерильних умовах або цілеспрямованої інокуляції спеціальними штамами мікроорганізмів. Спонтанне формування біоплівки займає певний час (іноді до 6 місяців [92]), протягом якого фільтр очищує воду переважно за рахунок адсорбційної активності. Використання спеціально підбраного штаму мікроорганізмів дозволяє здійснювати біодеструкцію окремого цільового компоненту з високою швидкістю, проте різний склад ФВ та різноманіття ФР, які використовуються людиною, значно ускладнює підбір необхідного штаму. Вирішити цю задачу можна використанням біомаси консорціуму мікроорганізмів активного мулу, адаптованих до деструкції широкого спектру ФР [93].

Біосорбційне вилучення забруднювачів з води – це складний багатоступеневий процес. Одним з етапів є адсорбція молекул забруднювача на поверхні АВ та їх дифузія вглиб пористої структури. Другим етапом виступає адсорбція на поверхні біоплівки, що складається з екстрацелюлярних полімерних речовин та біомаси мікроорганізмів. Третій етап полягає у частковій біодеструкції органічних молекул мікроорганізмами біоплівки та адсорбції продуктів біодеструкції на поверхні АВ та біоплівки. На четвертому етапі відбувається десорбція молекул забруднювача та його дериватів з пористої структури та поверхні АВ внаслідок зменшення концентрації забруднювача в об'ємі водної фази за рахунок його біодеструкції. Цей етап супроводжується подальшим біоперетворенням молекул забруднювача і отримав назву біорегенерації [94].

Біосорбційні методи застосовують для очищення питної води від органічних мікрозабруднювачів, таких як хлор- та нітропохідні фенолів [95,

96], пестициди [97], барвники [98], фармацевтичні речовини [99-101]. Хлор- та нітропохідні фенолів можуть утворюватися внаслідок біодеградації пестицидів та ФР і характеризуються високою токсичністю.

При підготовці питної води було протестовано ефективність вилучення біосорбцією на піщаному фільтрі та біологічно активному вугіллі (БіоАВ) різних класів ФР: антимікробних препаратів (роксітроміцин, еритроміцин, сульфаметоксазол, триметоприм, саліцилова кислота), антидепресантів (циталопрам), психостимуляторів (кофеїн), протиепілептиків (карбамазепін, габапентін), гіполіпедимічних засобів (гемфіброзил), анальгетиків (напроксен, парацетамол), противиразкових (ранітідін) та седативних препаратів (темазепам). Біофільтрування крізь шар піску сприяє лише частковій біодеструкції ФР (від 0 % для еритроміцину до 80 % для парацетамолу). Застосування БіоАВ дозволило видалити мікробабруднювачі майже повністю (ступінь видалення понад 99 %), за винятком еритроміцину та габапентіну.

Попереднє озонування дозволяє частково видалити ФР (від 22 % для габапентіну до 97 % для напроксену) та підвищує ефективність біосорбційного очищення питної води до рівня чутливості аналітичного методу ( $10 \text{ нг/дм}^3$ ) [102].

Схожі результати було отримано при біосорбційному доочищенні вторинних стічних вод на БіоАВ при концентрації ФР від 1 до  $40 \text{ мкг/дм}^3$ . Найменшим ступенем видалення характеризуються антибіотики (сульфаметоксазол видаляється на 60 %). У досліджених випадках відсутня пряма кореляція між часом контакту фаз та ефективністю вилучення ФР у БіоАВ фільтрі через вплив інших факторів, таких як деструктивна активність біоплівки та рівень завантаження адсорбера [100]. Зростання часу контакту фаз призводить до зсуву величини адсорбції в бік рівноваги, що підвищує продуктивність адсорбції, а також може вплинути на кількість та гетерогенність структури біоплівки на АВ. Тобто, при збільшенні часу

контакту співвідношення між адсорбцією та біодеструкцією змінюється в бік домінування першої [103].

Фільтрування вторинних стічних вод після озонування крізь шар БіоАВ дозволяє знизити рівень розчинного органічного вуглецю на 20-50 %, видалити до 99 % органічних мікрозабруднювачів та знизити неспецифічну токсичність на 33-54 % [99].

Для оптимального використання ресурсу біофільтра процес біосорбційного очищення стічних вод потребує зниження швидкості фільтрування порівняно з адсорбційним, оскільки біодеструкція молекул забруднювача у більшості випадків відбувається повільніше, ніж його адсорбція.

Таким чином, біосорбційне очищення шаром БіоАВ є одним з найбільш ефективних шляхів глибокого видалення невисоких концентрацій ФР. Для створення проекту технологічно ефективного біосорбера на основі АВ важливо мати дані про ефективність та кінетику адсорбційного вилучення забруднень, а також біодеструктивну активність мікроорганізмів.

#### Висновки до розділу 1:

1. Встановлений рівень безпечних концентрацій ФР у природних водних об'єктах значно варіює для різних фармакотерапевтичних груп ФР. Відповідно до оцінки екологічних ризиків, першочерговості набуває необхідність нейтралізації антибіотиків, анальгетиків, психостимуляторів, протизапальних та гормональних препаратів.

2. Неконтрольоване надходження ФР до навколишнього середовища відбувається двома основними шляхами – внаслідок безпосереднього споживання ФП хворими з їх подальшим надходженням до міської каналізації та через відсутність ефективної системи утилізації ФВ. Це спричинює негативний вплив на природні водні екосистеми та, опосередковано через продукти харчування, питну воду й адаптованих до дії ФР мікроорганізмів, створює загрозу здоров'ю людини.

3. Біологічні очисні споруди дозволяють лише частково видалити ФР зі стічних вод, що призводить до забруднення природних поверхневих вод активними ФР та їх метаболітами у невисоких концентраціях (від мкг до нг/дм<sup>3</sup>).

4. Застосування деструктивних фізико-хімічних методів очищення води призводить до перетворення ФР на менш токсичні метаболіти та підвищує ефективність її подальшого біологічного очищення. Варіативність розмірів молекул та хімічної структури діючих речовин ФП ускладнює використання універсального підходу до їх нейтралізації.

5. Адсорбція на АВ застосовується для глибокого очищення води від ФР. Рівновага та кінетика адсорбції, які визначають повноту очищення й час ефективної роботи адсорбера, залежать від хімічної природи ФР та структурно-сорбційних характеристик АВ.

6. Перевагами біосорбції як комплексного методу очищення є підвищення стійкості мікроорганізмів до впливу забруднювачів та одночасне здійснення процесів адсорбції та біорегенерації адсорбційної ємності АВ. Тому застосування біосорбції на АВ, яка показала свою високу ефективність при вилученні хлор- та нітрофенолів, пестицидів та барвників із водного розчину, є перспективним і для очищення води від ФР.

Саме ці питання і розглядаються в даній дисертаційній роботі.

## РОЗДІЛ 2

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Об'єкти дослідження

Об'єктами дослідження в даній роботі виступають водні розчини ароматичних фармацевтичних речовин: стрептоциду, норсульфазолу, левамізолу, прокаїну, кофеїну та кофеїну в суміші з бензоатом натрію; а також сорбенти: активне вугілля Filtrasorb 400, кокосове активне вугілля Silcarbon K835, кісточкове активне вугілля КАУ, активований антрацит, синтетичний сорбент Сибуніт 972П та біологічно активне вугілля зі спонтанно сформованою нативною біоплівкою та штучно інокульоване адаптованою біомасою.

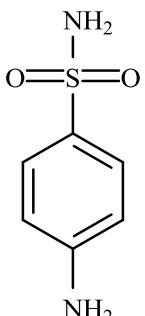
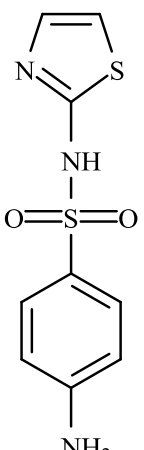
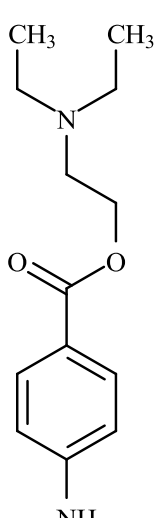
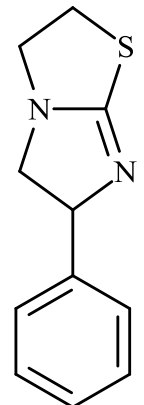
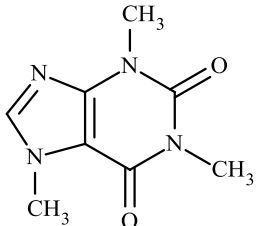
##### 2.1.1 Фармацевтичні речовини

Для дослідження було обрано фармацевтичні речовини різної хімічної природи з широким спектром біологічної дії. Основним критерієм відбору була поширеність застосування у медичній та ветеринарній практиці.

Стрептоцид (СТР) – один з перших представників антимікробних лікарських засобів широкого спектру протимікробної дії. Норсульфазол (НОР) – один з найбільш активних сульфаніламідних препаратів, характеризується протизапальною дією та високою антимікробною активністю. Левамізол (ЛЕВ) є похідним імідазолу, широко застосовується у ветеринарії як антигельмінтний препарат з широкою терапевтичною дією. Прокаїн (ПР) – місцевий анестетик ефірної групи з помірною активністю, застосовується у ветеринарії. Кофеїн (КОФ) – алкалоїд ксантинового ряду, психостимулятор; стимулює ЦНС, посилює серцеву діяльність, звужує кровоносні судини [104].

Основні фізико-хімічні характеристики фармацевтичних речовин наведені у таблиці 2.1. Розрахунок характеристик виконано за допомогою пакетів програм ChemAxon MarvinSketch 15.6.1 та ACD/Labs 12.0.

Таблиця 2.1 – Фізико-хімічні властивості досліджуваних адсорбтивів

Хар-ка	СТР	НОР	ПР	ЛЕВ	КОФ
Структурна формула					
$M_r$	172,2	255,3	236,3	204,3	194,2
$V_m$ , см <sup>3</sup> /ММОЛЬ	0,14	0,20	0,24	0,18	0,16
$S_{пр}$ , нм <sup>2</sup>	0,51	1,80	0,86	1,80	0,62
$r_{пр}$ , нм	0,56	0,67	0,64	0,74	0,41
log $D$ (рН = 7)	-0,25	0,69	-0,07	2,07	-0,55

Примітка.  $M_r$  – відносна молекулярна маса;  $V_m$  – молярний об'єм;  $S_{пр}$  та  $r_{пр}$  – площа та мінімальний радіус проекції; log  $D$  – коефіцієнт розподілу речовини у системі октанол-вода, скоригований за значенням рН розчину з урахуванням констант іонізації функціональних груп  $pK_a$  молекул речовини.

Серед досліджуваних адсорбтивів найменшими розмірами характеризуються молекули стрептоциду та кофеїну, найбільший об'єм займає молекула прокаїну. При цьому найменший розмір доступних для адсорбції пор може зайняти молекула кофеїну (за її мінімальним радіусом), тоді як молекула левамизолу характеризується найбільшим значенням мінімального радіусу проекції на площину. Найменша ліпофільність (гідрофобність) за значеннями log  $D$ , розрахованими при рН 7, у кофеїну та стрептоциду, найбільша – у левамизолу, що визначає ступінь їх спорідненості до поверхні сорбенту.

### 2.1.2 Активні вугілля

Об'єктами дослідження були обрані наступні сорбенти: бітуміозне активне вугілля Chemviron Carbon Filtrasorb 400, кокосове активне вугілля Silcarbon Aktivkohle GmbH K835, кісточкове активне вугілля (КАУ), розроблене Інститутом проблем сорбції та ендоекології НАН України [105], вуглець-вуглецевий композитний сорбент Сибуніт 972П та активований антрацит (АА), отриманий в лабораторних умовах двохстадійною парогазовою активацією антрациту [106]. Структурно-сорбційні характеристики сорбентів за адсорбцією азоту (табл. 2.2) було визначено в Інституті проблем сорбції та ендоекології НАН України; для деяких сорбентів – наведено за літературними даними.

Таблиця 2.2 – Структурно-сорбційні характеристики АВ за адсорбцією азоту при 77 К

Сорбент	$V_a$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /Г	$V_{me}$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_{БЕТ}$ , м <sup>2</sup> /Г	$S_{me}$ , м <sup>2</sup> /Г	$x$ , нм
F400 [107]	0,66	0,42	0,24	1081	118	0,45
K835 [108]	0,52	0,48	0,04	1170	-	0,5
КАУ	0,58	0,39	0,23	1073	128	0,42
АА	0,47	0,31	0,14	776	113	1,54
972П [109, 110]	0,34	0,01	0,33	426	91	4,5

Примітка.  $V_a$  – загальний об'єм пор;  $V_{mi}$  – об'єм мікропор;  $V_{me}$  – об'єм мезопор;  $S_{БЕТ}$  – площа поверхні сорбенту, розрахована за методом БЕТ;  $S_{me}$  – площа поверхні мезопор;  $x$  – середня напівширина пор.

Характеристики пористої структури сорбентів (табл. 2.3) було визначено за адсорбцією з водного розчину п-хлораніліну (*n*ХА), йоду та метиленового блакитного (МБ) при 298 К за п. 2.3.1–2.3.2. Адсорбція йоду дозволяє оцінити площу поверхні сорбенту, метиленового блакитного – долю мезопор у складі його пористої структури [111].

Таблиця 2.3 – Структурно-сорбційні характеристики АВ за адсорбцією *n*-хлораніліну, йоду та метиленового блакитного з водної фази при 298 К

Сорбент	$V_a$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_a$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{mi}$ , см <sup>3</sup> /Г	$S_{cm}$ , м <sup>2</sup> /Г	$V_{me}/V_a$	ЙЧ, мг/Г	МБ, мг/Г
F400	0,39	1050	0,18	581	0,54	1022	170
K835	0,36	962	0,18	508	0,50	983	62
КАУ	0,34	924	0,17	524	0,50	831	154
АА	0,24	650	0,09	400	0,63	761	220
972П	0,16	436	0,03	263	0,81	295	128

Примітка.  $S_a$  – питома площа поверхні,  $S_{cm}$  – площа поверхні супермікропор та перехідних мезопор, ЙЧ – йодне число.

Згідно з отриманими даними, сорбенти F400 та КАУ мають розвинену мікропористу структуру (високі значення  $V_{mi}$  та ЙЧ) з наявністю значної частки мезопор (значення  $V_{me}$  та МБ). АВ K835 також має розвинену мікропористу структуру (високі значення  $V_{mi}$  та ЙЧ), проте майже не містить мезопор (низьке значення  $V_{me}$  за адсорбцією азоту та МБ). АА має переважно мезопористу структуру (за адсорбцією *n*ХА та МБ) з вмістом частки мікропор, що зумовлене умовами його двостадійної активації. 972П за своєю структурою відноситься до сорбентів з розвиненою мезопористістю з середнім розміром пор 3-7 нм.

Різниця в значеннях характеристик (табл. 2.2 та 2.3) зумовлена особливостями дослідження пористої структури з газової та водної фаз. Об'єм мікропор та загальний адсорбційний об'єм майже завжди більші за адсорбцією з газової фази. Молекули азоту (еталонного адсорбату) мають менші розміри за молекули *n*-хлораніліну, тому мінімальний розмір пор, доступних для його адсорбції, буде меншим. При адсорбції з водного розчину максимальний розмір пор, які заповнюються за об'ємним механізмом, буде меншим, ніж з газової фази, оскільки з підвищеною енергією адсорбції заповнюються пори, які мають розміри не більше двох діаметрів молекули адсорбату. Структурно-сорбційні характеристики, отримані за адсорбцією з водної фази, більш повно відображають реальні



властивості сорбенту для його подальшого застосування у водоочищенні [77].

Крім пористої структури значний вплив на адсорбційну активність АВ може чинити хімія його поверхні (табл. 2.4). Вміст функціональних груп (катіонну та аніонну статичні обмінні ємності) на поверхні сорбентів проаналізовано методом Боєма [112] за п. 2.3.3. Точку нульового заряду (ТНЗ) визначено методом рівноважної рН-метрії [113] за п. 2.3.4.

Таблиця 2.4 – Характеристика хімії поверхні сорбентів

Сорбент	КСОЄ				АСОЄ	СОЄ <sub>заг.</sub>	ТНЗ
	фено- льні	слабко- кислотні	сильно- кислотні	зага- льна			
	мг-екв/г						
F400	–	0,18	0,07	0,25	0,55	0,80	7,52
K835	0,25	0,10	–	0,35	0,65	1,00	7,42
КАУ	0,05	0,25	–	0,30	0,40	0,70	6,36
АА	–	0,27	0,03	0,30	0,45	0,75	7,27
972П	–	0,30	–	0,30	0,35	0,65	7,38

Примітка. Позначка "–" означає відсутність даного типу поверхневих груп.

Досліджувані сорбенти не відносяться до спеціально окислених АВ, тому характеризуються невисоким вмістом поверхневих груп. За розташуванням ТНЗ сорбент КАУ можна охарактеризувати як слабкокислотний, інші – як слабколужні.

## 2.2 Метод кількісного визначення ФР у водному розчині

Визначення концентрації ФР проводили спектрофотометричним методом у кварцових кюветах товщиною  $l = 1$  см на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450 в УФ-області спектру з довжиною хвилі від 200 до 300 нм.

Спектри поглинання стрептоциду, норсульфазолу, прокаїну, левамізолу, кофеїну та бензоату натрію наведено на рис. 2.1. В якості аналітичних обрано наступні максимуми поглинання (табл. 2.5).

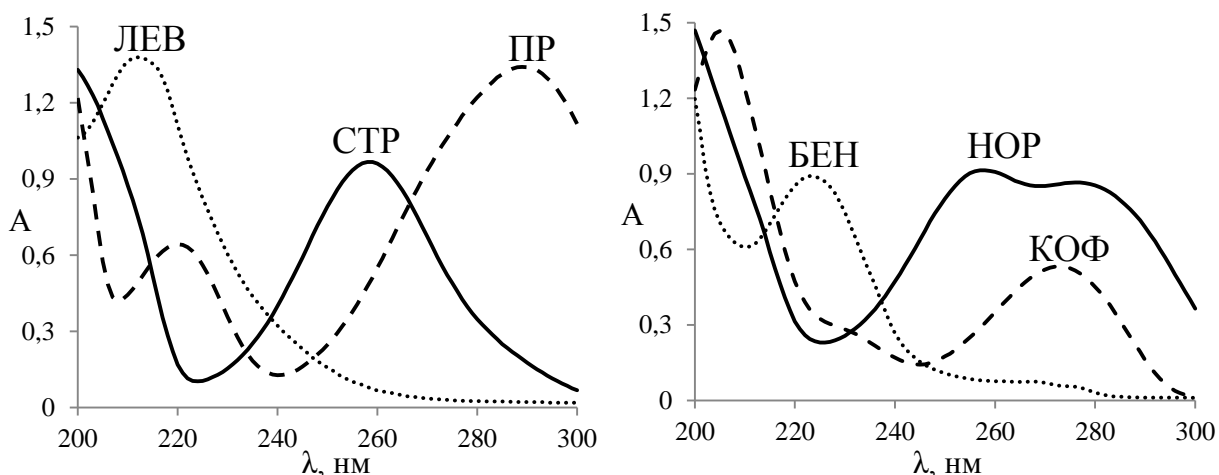


Рисунок 2.1 – УФ-спектри поглинання водних розчинів стрептоциду (10 мг/дм<sup>3</sup>), прокаїну (25 мг/дм<sup>3</sup>), левамізолу (15 мг/дм<sup>3</sup>), норсульфазолу (20 мг/дм<sup>3</sup>), кофеїну (10 мг/дм<sup>3</sup>), бензоату натрію (15 мг/дм<sup>3</sup>)

Концентрацію *n*ХА у розчині при дослідженні пористої структури АВ визначали спектрофотометрично за максимумом поглинання 238 нм. Калібрувальні графіки залежності оптичної густини розчину від концентрації при відповідній довжині хвилі будували на основі ряду розведень проб ФР. Для спрощення процедури розрахунку концентрацій речовин використовували рівняння апроксимуючих ліній тренду, проведених з високими значеннями коефіцієнтів детермінації  $R^2 > 0,99$  (табл. 2.5). Мінімальна концентрація адсорбтиву, яка детектується спектрофотометрично, складає 0,1 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 2.5 – Рівняння апроксимуючих ліній тренду на калібрувальних графіках досліджуваних адсорбтивів

Адсорбтив	$\lambda$ , нм	Рівняння	$R^2$
<i>n</i> ХА	238	$y = 0,086x + 0,0131$	0,9994
НОР	258	$y = 0,0456x + 0,0012$	0,9998
ЛЕВ	212	$y = 0,0906x + 0,0201$	0,9999
БЕН	223	$y = 0,0517x + 0,0843$	0,9983
СТР	258	$y = 0,095x + 0,013$	1
ПР	289	$y = 0,0536x + 0,002$	1
КОФ	272	$y = 0,0532x - 0,0024$	0,9998

## 2.3 Методи дослідження характеристик активного вугілля

### 2.3.1 Визначення йодного числа сорбенту

Визначення йодного числа сорбенту проводили з використанням трьох відомих методик: міжнародного стандарту ASTM D4607-94 [114], ГОСТу 6217-74 [115], та наведеної авторами [111] методики.

Значення ЙЧ розраховували як середньоарифметичне трьох паралельних досліджень за наступною формулою:

$$\text{ЙЧ} = \frac{C_s(V_0 - V_1)M_e}{m}, \quad (2.1)$$

де  $C_s$  – нормальна концентрація розчину тіосульфату натрію, г-екв/дм<sup>3</sup>;  $V_0$  – об'єм 0,1 н розчину тіосульфату натрію, що пішов на уточнення титру розчину йоду в йодиді калію, см<sup>3</sup>;  $V_1$  – об'єм 0,1 н розчину тіосульфату натрію, витрачений на титрування дослідної проби, см<sup>3</sup>;  $M_e$  – еквівалентна маса йоду (127 г/екв),  $m$  – маса АВ, г.

### 2.3.2 Визначення показника адсорбції за метиленовим блакитним

Визначення адсорбційної активності за МБ виконували у відповідності до ГОСТ 4453-74 [116]. Концентрацію барвника визначали на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450 при довжині хвилі 663 нм. Кількість сорбованої речовини розраховували за формулою:

$$\text{МБ} = \frac{(C_0 - C_x) \cdot V}{m \cdot 1000}, \quad (2.2)$$

де  $C_0$  та  $C_x$  – вихідна та рівноважна концентрації метиленового блакитного, мг/дм<sup>3</sup>;  $V$  – об'єм розчину метиленового блакитного (25 см<sup>3</sup>);  $m$  – наважка вугілля (0,1 г).

### 2.3.3 Визначення статичної обмінної ємності АВ

Для визначення статичної обмінної ємності (СОЄ) методом Боєма [112] наважки вугілля масою 1 г насипали у конічні колби на 250 см<sup>3</sup> з 50 см<sup>3</sup> 0,1 М розчинів HCl, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub>. Колби поміщали на обертальну

мішалку на 24 год. Рівноважну концентрацію речовин у розчинах визначали кислотно-основним титруванням стандартними 0,1 М розчинами НСІ та NaOH в присутності індикаторів метилоранжу та фенолфталеїну, відповідно. Катіонну та аніонну СОЄ розраховували за формулою:

$$\text{СОЄ} = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{1000 \cdot m}, \quad (2.3)$$

де  $C_0$  та  $C_p$  – вихідна та рівноважна концентрація розчинів, що використовували для нейтралізації поверхневих груп, мг/дм<sup>3</sup>.

Кількість слабкокислотних груп на поверхні АВ розраховували за різницею адсорбції з розчинів карбонату та гідрокарбонату натрію, фенольних – за різницею адсорбції з розчинів гідроксиду та карбонату натрію. Кількість сильнокислотних груп обчислювали за адсорбцією гідрокарбонату натрію. Аніонну СОЄ розраховували за адсорбцією хлоридної кислоти.

#### 2.3.4 Визначення точки нульового заряду сорбенту

Для визначення ТНЗ методом рівноважної рН-метрії [113] створювали ряд розчинів з рН від 2 до 10, оскільки зазвичай ТНЗ неімпрегнованих АВ знаходиться в цьому діапазоні. Для цього готували з фіксаналів розчини 0,01 М NaCl, 0,1 М NaOH та 0,1 М НСІ. В конічну колбу поміщали 45 см<sup>3</sup> 0,01 М розчину NaCl та регулювали рН до необхідного рівня додаванням розчинів лугу та кислоти, відповідно до показників рН-метра. Після цього доводили об'єм розчину до 50 см<sup>3</sup> 0,01 н розчином NaCl та повторно вимірювали точне значення рН. В отриманий ряд розчинів вносили проби вугілля масою 0,1 г. Колби зберігали в темному місці 48 годин, періодично збовтуючи їх 2-3 рази на добу.

Після встановлення рівноваги повторно вимірювали значення рН розчинів. Будували графік в координатах  $\Delta\text{pH} - \text{pH}_0$  (див. додаток 3). Точка перетину кривої з віссю ОХ і є точкою нульового заряду.

## 2.4 Методи дослідження адсорбції на АВ

### 2.4.1 Отримання рівноважних ізотерм адсорбції

Дослідження рівноважної адсорбції проводили в ізотермічних умовах при кімнатній температурі ( $22 \pm 3$  °С) на попередньо підготовлених зразках активного вугілля – механічно подрібнених та відсіяних до фракційного розміру часток 0,05-0,1 мм, промитих киплячою дистильованою водою від пилу та висушених до постійної маси у сушильній шафі (при  $104 \pm 4$  °С).

Наважки постійної маси (0,1 г) кожного зразка активного вугілля вносили у конічні скляні колби ємністю 0,25-0,3 дм<sup>3</sup> з водними розчинами адсорбатів змінного об'єму (0,05-0,1 дм<sup>3</sup>) та змінної концентрації (125-500 мг/дм<sup>3</sup>), поміщали на орбітальну мішалку Biosan OS-20 з частотою обертання  $\nu = 150$  об/хв. Попередньо встановлювали час настання адсорбційної рівноваги в системі АВ-ФР, який на досліджуваних зразках склав 8 год. Для отримання ізотерм процес адсорбції проводили протягом 24 год. Після досягнення рівноваги розчин відфільтровували від часток вугілля на мембранних фільтрах «Владипор МФА-МА №4» за допомогою вакуумного насосу. Рівноважну концентрацію адсорбтиву у розчині визначали спектрофотометрично (див. п. 2.2.1).

Величину рівноважної адсорбції розраховували за формулою:

$$a_i = \frac{C_0 - C_i}{m} V, \quad (2.4)$$

де  $a_i$  – величина рівноважної адсорбції, мг/г;  $C_0$  та  $C_i$  – початкова та рівноважна концентрація речовини, мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – наважка АВ, г;  $V$  – об'єм розчину, дм<sup>3</sup>.

### 2.4.2 Розрахунок зміни вільної енергії адсорбції Гіббса

Для розрахунку зміни вільної енергії Гіббса використовували дані експериментальних ізотерм адсорбції. Мольну частку речовини у розчині  $X$  та в адсорбційному шарі  $Y$  після встановлення рівноваги розраховували за формулами [117]:

$$X = \frac{C_p}{C_B + C_p}, \quad (2.5)$$

$$Y = \frac{a_p}{a_p + a_B} = \frac{a_p}{a_p + \frac{V_A - a_p \cdot V_{MP}}{V_{MB}}}, \quad (2.6)$$

де  $C_p$  та  $C_B$  – рівноважні молярні концентрації речовини та води у розчині, моль/дм<sup>3</sup>;  $a_p$  та  $a_B$  – рівноважні молярні концентрації речовини та води в адсорбційному шарі, моль/дм<sup>3</sup>;  $V_A$  – загальна адсорбційна ємність сорбенту, см<sup>3</sup>/г;  $V_{MP}$  та  $V_{MB}$  – молярні об'єми речовини та води, см<sup>3</sup>/моль.

Ступінь заповнення адсорбційного простору  $\theta$  розраховували наступним чином:

$$\theta = \frac{a_p \cdot V_{MP}}{V_A}, \quad (2.7)$$

Після цього будували графік в координатах  $\lg(Y/X) - \theta$ . Апроксимацію даних здійснювали за допомогою лінійної функції. Точка перетину прямої з віссю ОУ відповідає логарифму константи адсорбційної рівноваги  $\lg K_a$ .

Розраховували вільну енергію адсорбції  $\Delta G$  за формулою:

$$-\Delta G_a^0 = R \cdot T \cdot \ln K_a, \quad (2.8)$$

де  $R$  – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль·К);  $T$  – температура, за якої встановлено адсорбційну рівновагу, К;  $K_a = Y/X$ .

#### 2.4.3 Дослідження кінетики адсорбції

Для дослідження кінетики адсорбції готували вихідні розчини ФР у концентрації 125 мг/дм<sup>3</sup>. Наважки АВ 0,1 г (фракції 0,5-2,0 мм) вносили в конічні колби, заливали 0,2 дм<sup>3</sup> розчину ФР, і поміщали на орбітальну мішалку Biosan OS-20. Встановлена частота обертання ( $\nu = 150$  об/хв) забезпечувала ламінарні потоки руху розчину. Відбір проб для аналізу концентрації ФР в розчині проводили через 5, 15, 60, 120 та 240 хв після початку експерименту, а в подальшому – двічі на добу. Аліквотний об'єм кожної проби складав 5 см<sup>3</sup>, тривалість експерименту – 120 год. Концентрації речовин визначали за п.р. 2.2.

Величину адсорбції ( $a_i$ , мг/г) у момент часу  $t_i$  розраховували за формулою [117]:

$$a_i = \frac{C_0 \cdot V_0 - C_i \cdot V_i}{m}, \quad (2.9)$$

де  $C_0$  та  $C_i$  – вихідна концентрація та концентрація речовини в момент часу  $t_i$ , мг/дм<sup>3</sup>;  $m$  – маса сорбенту, г;  $V_0$  та  $V_i$  – початковий та поточний об'єми розчину, дм<sup>3</sup>.

## 2.5 Методики адаптації біомаси до деструкції ФР та аналізу її характеристик

### 2.5.1 Адаптація активного мулу до деструкції ФР

Для отримання адаптованої до деструкції прокаїну біомаси використовували аналог методики [118]. Консорціум мікроорганізмів активного мулу з біологічних водоочисних споруд поміщали в поживне середовище на основі дистильованої води, що містить (г/дм<sup>3</sup>): 0,05 нітрату амонію, 0,012 дигідроортофосфату калію, 0,012 сульфату магнію 7-водного, 0,005 хлориду натрію, 0,0012 хлориду кальцію та 0,1 сахарози в якості джерела вуглецю; і культивували в аеробних умовах у термостаті при 25 °С. Раз на тиждень розчин замінювали, відокремлюючи суспендовану біомасу відстоюванням і декантацією. Протягом місяця концентрацію сахарози в розчині поступово зменшували, а прокаїну – збільшували до 0,1 г/дм<sup>3</sup>. Повноту деструкції розраховували за зміною концентрації прокаїну, яку визначали спектрофотометрично (див. п.р. 2.2). Показник рН розчину підтримували на рівні 7±1. Ріст біомаси фіксували за збільшенням концентрації завислих часток і мутності розчину.

Життєдіяльність адаптованої біомаси підтримували на стабільному рівні у термостаті з аерацією, замінюючи робочий розчин щотижня на новий, що містив, окрім макро- та мікроелементів, лише відповідну ФР у концентрації, до якої було адаптовано біомасу.

Посів колоній адаптованої біомаси в чашках Петрі проводили на щільних середовищах – м'ясо-пептонному агарі (МПА), селективних середовищах Чапека та Сабуро. У середовища для культивування мікроорганізмів вносили прокаїн у концентрації  $0,1 \text{ г/дм}^3$ . Культивували в термостаті при  $37 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 24 годин для МПА, і при  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  протягом 72 годин для середовищ Чапека та Сабуро [119].

#### 2.5.2 Визначення мутності та завислих часток у розчині

Мутність розчину та концентрацію завислих часток визначали на колориметрі Nach DR/850 згідно інструкції виробника [120]. Завислі частки визначали прямим методом (у  $\text{мг/дм}^3$ ) відносно дистильованої води.

Мутність проби вимірювали відносно дистильованої води у FAU (Formazin Attenuation Units, одиниці розведення формази́ну), що відповідають нефелометричним одиницям мутності за формази́ном НОМ ( $1 \text{ FAU} = 1 \text{ НОМ}$ ).

#### 2.5.3 Визначення вмісту розчиненого кисню, загальних розчинених речовин та рН розчину

Концентрацію розчиненого кисню визначали на оксиметрі WTW Oxi 330 прямим люмінесцентно-оптичним методом (чутливість методу від  $0,1$  до  $20 \text{ мг/дм}^3 \text{ O}_2$ ) з сенсором WTW Cellox 325 [121].

Загальний вміст розчинених речовин (PP) та значення рН розчину визначали за допомогою мультиметра Nach Sension 156 [122].

#### 2.5.4 Визначення ХСК

Показник хімічного споживання кисню (ХСК) визначали арбітражним титриметричним методом [123], а також згідно з методикою фірми Nach [124] з витримкою проб у нагрівальному блоці Nach DRB-200 та подальшим визначенням на спектрофотометрі Nach DR-890.



### 2.5.5 Виділення сумарної фракції плазматичних мембран

Для визначення вмісту білку та активності АТФ-ази готували препарат плазматичних мембран бактеріальних клітин. Для цього пробу центрифугували до повного осадження бактерій, а потім зливали надосадову рідину. До клітинної біомаси додавали 10 см<sup>3</sup> середовища А (0,25 мМ сахарози, 25 мМ трисгідроксиметиламіноетан гідрохлориду (Трис-НСl), 2 мМ ЕДТА, 1 % Тритону Х-100) і збовтували протягом 3-х хвилин. Сумарну мембранну фракцію осаджували центрифугуванням при 6000 об/хв протягом 15 хвилин. Супернатант зливали.

До осаду доливали 10 см<sup>3</sup> середовища Б (20 мМ Трис-НСl, 3 мМ MgCl<sub>2</sub>). За необхідності сумарну фракцію мембран зберігали у холодильнику при -20 °С [126].

### 2.5.6 Визначення вмісту білків модифікованим методом Лоурі

Аналіз вмісту розчиненого білку проводили за допомогою модифікованого методу Лоурі [125]. До 0,2 см<sup>3</sup> розчину фракції мембран (див. п. 2.5.5) додавали 1,8 см<sup>3</sup> дистильованої води (розводили до вмісту білка 50-200 мкг у пробі), доливали 2 см<sup>3</sup> реактиву А (готується безпосередньо перед проведенням аналізу змішуванням рівних об'ємів 0,8 М NaOH та розчину, що містить 10% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 0,2% натрію виннокислого та 0,1 % CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, з двома об'ємами дистильованої води) та витримували 10 хв при кімнатній температурі. Додавали 1 см<sup>3</sup> 0,3 Н розчину реактиву Фоліна, витримували 30 хвилин при кімнатній температурі і вимірювали оптичну густину при 774 нм ( $l = 1$  см) на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450 відносно контролю (1,8 см<sup>3</sup> дист. води + 0,2 см<sup>3</sup> середовища Б, 2 см<sup>3</sup> реактиву А та 1 см<sup>3</sup> реактиву Фоліна).

Вміст білка визначали за калібрувальною кривою. Для її побудови використовували бичачий сироватковий альбумін. Розрахунок концентрації проводили за рівнянням апроксимуючої прямої  $y = 3,3068x + 0,1011$ , побудованої з достовірністю  $R^2 = 0,9947$ .

### 2.5.7 Визначення АТФ-азної активності методом Фіске-Суббароу

Метод заснований на розкладанні аденозінтрифосфату (АТФ) бактеріальною АТФ-азою до неорганічного фосфату впродовж 10 хвилин з подальшим вимірюванням концентрації фосфатів методом Фіске-Суббароу [125]. До 1,6 см<sup>3</sup> середовища В (розчин 10 мМ Трис-НСІ, 3 мМ MgCl<sub>2</sub> у дист. воді) додавали 0,2 см<sup>3</sup> препарату мембран (отриманого за п. 2.5.5) та 0,2 см<sup>3</sup> 30 мМ розчину динатрієвої солі АТФ на середовищі В. В якості контролю брали 2 см<sup>3</sup> середовища В. Вміст пробірок змішували та інкубували впродовж 10 хв. Для зупинки реакції розкладання АТФ у пробірки додавали по 2 см<sup>3</sup> 10% трихлороцтової кислоти.

Для визначення кількості неорганічного фосфору, що утворився, до розчину додавали 1 см<sup>3</sup> 2,5 % розчину молібдату амонію на 2,5 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> та потім 1 см<sup>3</sup> 2 % розчину аскорбінової кислоти. Вміст пробірок знову перемішували та залишали на 30-40 хвилин при кімнатній температурі. Після цього вимірювали оптичну густину проб на спектрофотометрі Shimadzu UV-2450 при довжині хвилі 680 нм ( $l = 1$  см) відносно контролю.

Вміст фосфатів у пробі розраховували за калібрувальним графіком. Для його побудови проводили визначення концентрації фосфору з використанням розчину КН<sub>2</sub>РО<sub>4</sub> у межах чутливості методу. Розрахунок концентрації здійснювали за рівнянням апроксимуючої прямої  $y = 0,0027x + 0,0083$ , побудованої з достовірністю  $R^2 = 0,9951$ .

Активність мембранної АТФ-ази бактерій розраховували за формулою:

$$A = \frac{P}{B \cdot t}, \quad (2.10)$$

де  $P$  – вміст фосфору у пробі, мг;  $B$  – кількість білка у пробі, мг;  $t$  – час інкубації (10 хв.).

### 2.5.8 Дослідження кінетики біодеструкції та біосорбції прокаїну

Дослідження кінетики біодеструкції прокаїну проводили у обмеженому об'ємі розчину [127]. У колбу об'ємом 300 см<sup>3</sup> вводили 10 см<sup>3</sup>

концентрованого розчину солей поживного середовища (див. п. 2.5.1) та заданий об'єм розчину з концентрацією прокаїну  $500 \text{ мг/дм}^3$ , доводили дистильованою водою до об'єму  $150 \text{ см}^3$  та додавали  $50 \text{ см}^3$  суспензії біомаси. Колби поміщали на орбітальний шейкер Biosan OS-20 з частотою обертання  $\nu = 150 \text{ об/хв.}$  Відбір проб аліквотним об'ємом  $10 \text{ см}^3$  проводили двічі на добу. Завислі частинки осаджували центрифугуванням при  $6000 \text{ об/хв.}$ , концентрацію прокаїну вимірювали спектрофотометрично за п. 2.2. Для дослідження кінетики біосорбції прокаїну в систему додатково вносили наважку сорбенту КАУ від  $0,025$  до  $0,2 \text{ г}$  фракції  $0,5\text{-}2 \text{ мм}$ . Для уникнення впливу фотодеструкції та фотохімічного окислення на кінетику вилучення прокаїну колби вкривали світловідбиваючим матеріалом. При дослідженні контролювали показники мутності, концентрації розчиненого кисню, ЗЧ, РР та рН розчину за п. 2.5.2, 2.5.3.

## 2.6 Дослідження біосорбції ФР у динамічному режимі

Дослідження динаміки біосорбції прокаїну та левамізолу проводили на випробувальних стендах у адсорбційних колонках (рис. 2.2).

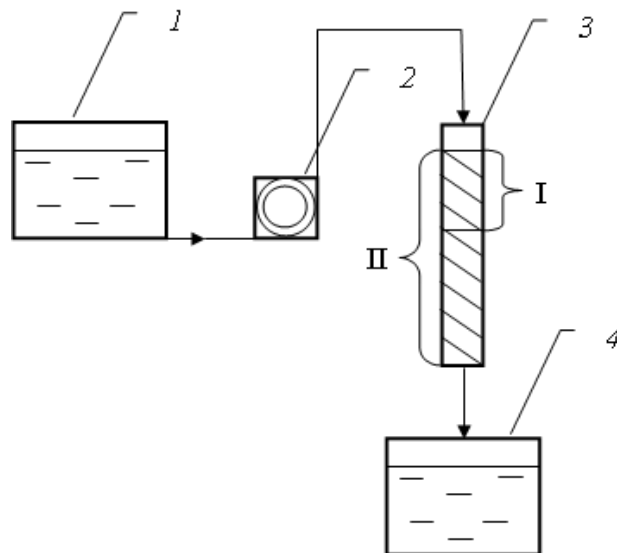


Рисунок 2.2 – Схема випробувального стенду для дослідження біосорбції в динамічних умовах

Скляну колонку (3), заповнену сорбуючим матеріалом, приєднували за допомогою гнучких шлангів до крапельного дозатора (2), який дозволяє підтримувати постійну швидкість фільтрування, а також скляних градуйованих ємностей з вихідним розчином (1) та фільтратом (4). Фільтрування здійснювалось зверху вниз під дією сили тяжіння. З метою нівелювання впливу світла на ефективність вилучення ФР, систему обгортали непрозорим матеріалом.

Біосорбцію прокаїну досліджували на завантаженнях АВ у двох колонках: КАУ-1, в яку вносили  $100 \text{ см}^3$  сорбенту КАУ, та КАУ-2, яку додатково інокулювали адаптованою до деструкції прокаїну біомасою активного мулу, тричі повільно пропускаючи  $200 \text{ см}^3$  суспендованої біомаси крізь фільтрувальну колонку. Біосорбційне вилучення левамізолу проводили у трьох колонках, завантажених різними фальтраційними матеріалами (АВ F400, антрацит-фільтрант та пісок), інокульованими адаптованою до деструкції левамізолу біомасою. Параметри колонок:

КАУ-1: розмір часток сорбенту – 0,5-2 мм; внутрішній діаметр колонки – 0,027 м, висота I шару – 0,07 м, висота усього завантаження – 0,16 м, час контакту для I шару – 29,5 хв., для II шару – 67 хв.;

КАУ-2: розмір часток сорбенту – 0,5-2 мм; внутрішній діаметр колонки – 0,027 м, висота I шару – 0,075 м, висота усього завантаження – 0,165 м, час контакту для I шару – 29 хв., для II шару – 63 хв.;

ЛЕВ/F400: розмір часток сорбенту – 0,5-2 мм; внутрішній діаметр колонки – 0,021 м, висота I шару – 0,12 м, висота усього завантаження – 0,26 м, час контакту для I шару – 40 хв., для II шару – 87 хв.;

ЛЕВ/Ант: розмір часток сорбенту – 0,5-2 мм; внутрішній діаметр колонки – 0,021 м, висота I шару – 0,105 м, висота усього завантаження – 0,26 м, час контакту для I шару – 25 хв., для II шару – 61,5 хв.;

ЛЕВ/Пісок: розмір часток сорбенту – 0,5-2 мм; внутрішній діаметр колонки – 0,021 м, висота I шару – 0,11 м, висота усього завантаження – 0,26 м, час контакту для I шару – 34 хв., для II шару – 81 хв.

Концентрація прокаїну у вихідному розчині складала  $20 \pm 3$  мг/дм<sup>3</sup>, левамізолу –  $7,5 \pm 2,5$  мг/дм<sup>3</sup>. Відбір проб для виміру концентрації здійснювали у трьох точках: на вході, після проходження I шару АВ та II шару АВ.

Тривалість експерименту склала 1 рік для біосорбції прокаїну та півроку – для левамізолу.

Експериментальні дані динаміки адсорбції аналізували за моделлю фронтального відпрацювання шару сорбенту із застосуванням рівняння Шилова [78]:

$$t_{\text{пр}} = kL - t_0, \quad (2.11)$$

де  $t$  – час захисної дії шару, год;  $t_0$  – втрата часу захисної дії, год;  $L$  – висота шару, м;  $k$  – константа динаміки адсорбції, год/м, що розраховується за формулою:

$$k = \frac{a_n + C_n}{v \cdot C_n}, \quad (2.12)$$

де  $a_n$  – величина адсорбції при рівноважній концентрації  $C_n$ , віднесена до одиниці об'єму шару, мг/дм<sup>3</sup>;  $v$  – середня швидкість потоку, м/год.

## 2.7 Дослідження біорегенерації відпрацьованого БіоАВ

Для вивчення рівноважної десорбції сорбент КАУ насичували прокаїном протягом 96 год. до рівноважної концентрації в розчині  $20$  мг/дм<sup>3</sup>, що відповідає величині адсорбції в  $126$  мг/г. Наважку  $0,1$  г висушеного в сушильній шафі насиченого КАУ поміщали в конічну колбу і заливали розчином елюенту заданого об'єму. Після вичерпання зазначеного часу контакту розчин декантували і визначали концентрацію прокаїну. Для вивчення десорбції при нагріванні ( $70-80$  °С) систему поміщали на водяну баню.

Біорегенерацію шару відпрацьованого БіоАВ проводили безпосередньо в адсорбційних колонках, виводячи їх з робочого режиму на  $4$  та  $10$  діб. Раз на добу в колонки вносили розчин  $100$  см<sup>3</sup> поживного середовища (див. п.

2.5.1) і аерували великими бульбашками повітря, забезпечуючи насичення розчину киснем і часткове перемішування завантаження. У відпрацьованих регенераційних розчинах визначали мутність, концентрацію ЗЧ, прокаїну і ХСК. Після проведення біорегенерації відбирали 2 см<sup>3</sup> БіоАВ та змивали біоплівку. Кожну пробу заливали 0,15 дм<sup>3</sup> 0,8 % розчину NaCl та інтенсивно струшували протягом 3-х годин. У декантованому розчині зі змитою біоплівкою заміряли мутність, концентрацію ЗЧ, розчинених білків та активність АТФ-ази. Після змиву біоплівки вугілля висушували до постійної маси (при 104±4 °С) та вимірювали адсорбційні характеристики за йодом, метиленовим блакитним та прокаїном. Для дослідження можливості донасичення сорбенту прокаїном наважку вугілля 0,1 г поміщали в конічну колбу з 0,1 дм<sup>3</sup> розчину прокаїну концентрації 20 мг/дм<sup>3</sup>, і струшували протягом 48 годин на орбітальному шейкері, а потім вимірювали залишкову концентрацію прокаїну в розчині. З метою аналізу продуктивності біорегенерації поновлювали біофільтрування модельного розчину прокаїну через колонки та періодично визначали концентрацію прокаїну в фільтраті.

## 2.8 Статистична обробка експериментальних даних

### 2.8.1 Оцінка відтворюваності спектрофотометричного аналізу

Концентрацію стрептоциду, норсульфазолу, прокаїну, левамізолу, кофеїну та бензоату натрію визначали спектрофотометрично (за п. 2.2). Для оцінки відтворюваності методу виміри кожної точки градуального графіка проводили тричі. У табл. 2.6-2.11 наведено результати розрахунку стандартного відхилення спектрофотометричного методу визначення концентрацій ФР у розчині. Ці дані дозволяють визначити межі довірчого інтервалу з ймовірністю 95 %. Коефіцієнт Стьюдента  $t_p$  для даної довірчої ймовірності у випадку трьох паралельних вимірів дорівнює 4,3 [128].

Таблиця 2.6 – Розрахунок стандартного відхилення спектрофотометричного визначення стрептоциду у розчині

Концентрація $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє ( $\bar{x}$ )	Стандартне відхилення, $S$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,5	0,066	0,00458	0,0694	0,066 ± 0,011
1	0,107	0,00666	0,0620	0,107 ± 0,017
2,5	0,249	0,00777	0,0312	0,249 ± 0,019
5	0,482	0,00289	0,0060	0,482 ± 0,007
10	0,966	0,00361	0,0037	0,966 ± 0,009
15	1,438	0,00436	0,0030	1,438 ± 0,011
20	1,913	0,00808	0,0042	1,913 ± 0,020

Таблиця 2.7 – Розрахунок стандартного відхилення спектрофотометричного визначення норсульфазолу у розчині

Концентрація $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє ( $\bar{x}$ )	Стандартне відхилення, $S$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	0,059	0,00379	0,0645	0,059 ± 0,009
2,5	0,125	0,00451	0,0362	0,125 ± 0,011
5	0,227	0,00569	0,0251	0,227 ± 0,014
10	0,437	0,00889	0,0203	0,437 ± 0,022
15	0,685	0,00557	0,0081	0,685 ± 0,014
25	1,134	0,00624	0,0055	1,134 ± 0,016
50	2,287	0,01106	0,0048	2,287 ± 0,027

Таблиця 2.8 – Розрахунок стандартного відхилення спектрофотометричного визначення прокаїну у розчині

Концентрація $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє ( $\bar{x}$ )	Стандартне відхилення, $S$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	0,062	0,00289	0,0468	0,062 ± 0,007
2,5	0,133	0,00493	0,0370	0,133 ± 0,012
5	0,272	0,00252	0,0092	0,272 ± 0,006
10	0,534	0,00819	0,0153	0,534 ± 0,020
15	0,806	0,00208	0,0026	0,806 ± 0,005
25	1,342	0,00624	0,0047	1,342 ± 0,016
50	2,681	0,00802	0,0030	2,681 ± 0,020

Таблиця 2.9 – Розрахунок стандартного відхилення спектрофотометричного визначення левамізолу у розчині

Концентрація $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє ( $\bar{x}$ )	Стандартне відхилення, $S$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
0,5	0,062	0,00306	0,0490	0,062 ± 0,008
1	0,111	0,00153	0,0137	0,111 ± 0,004
2,5	0,257	0,00404	0,0157	0,257 ± 0,010
5	0,463	0,00252	0,0054	0,463 ± 0,006
10	0,929	0,00693	0,0075	0,929 ± 0,017
15	1,379	0,00603	0,0044	1,379 ± 0,015
20	1,832	0,00702	0,0038	1,832 ± 0,017

Таблиця 2.10 – Розрахунок стандартного відхилення спектрофотометричного визначення кофеїну у розчині

Концентрація $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє ( $\bar{x}$ )	Стандартне відхилення, $S$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	0,051	0,00153	0,0298	0,051 ± 0,004
2	0,107	0,00153	0,0142	0,107 ± 0,004
5	0,268	0,00306	0,0114	0,268 ± 0,008
7,5	0,388	0,00503	0,0130	0,388 ± 0,012
10	0,531	0,00404	0,0076	0,531 ± 0,010
15	0,793	0,00700	0,0088	0,793 ± 0,017
20	1,066	0,00755	0,0071	1,066 ± 0,019

Таблиця 2.11 – Розрахунок стандартного відхилення спектрофотометричного визначення бензоату натрію у розчині

Концентрація $C$ , мг/дм <sup>3</sup>	Середнє ( $\bar{x}$ )	Стандартне відхилення, $S$	$S_r = \frac{S}{\bar{x}}$	$\bar{x} \pm \frac{t_p \cdot S}{\sqrt{n}}$
1	0,117	0,00153	0,0131	0,117 ± 0,004
2,5	0,195	0,00569	0,0291	0,195 ± 0,014
5	0,326	0,00603	0,0185	0,326 ± 0,015
12,5	0,752	0,00265	0,0035	0,752 ± 0,007
25	1,452	0,00900	0,0062	1,452 ± 0,022
50	2,633	0,01060	0,0040	2,633 ± 0,026



### 2.8.2 Оцінка похибки при визначенні адсорбції ФР

Ізотермічну адсорбцію речовин у рівноважних та нерівноважних умовах визначали відповідно до п. 2.4.1 та 2.4.3.

Точність спектрофотометричного визначення концентрації речовин у розчині становить в середньому  $\pm 2\%$ . Відхилення при відборі проби мірної піпеткою II класу точності об'ємом  $0,05 \text{ дм}^3$  становить  $\pm 0,0001 \text{ дм}^3$ . Точність зважування наважки ( $0,1 \text{ г}$ ) на аналітичних вагах EW150-3M становить  $\pm 0,001 \text{ г}$ . Таким чином, відносна помилка при визначенні величини адсорбції розраховували наступним чином [129]:

$$\Delta a = \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial a}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right| = \left| \frac{V}{m} \cdot \Delta(C_0 - C_p) \right| + \left| \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot \Delta V \right| + \left| \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m^2} \cdot \Delta m \right|$$

$$\Delta a = \left| \frac{0,05}{0,3} \cdot 0,02 \right| + \left| \frac{0,5}{0,3} \cdot 0,0001 \right| + \left| \frac{0,5 \cdot 0,05}{0,3^2} \cdot 0,001 \right| = 0,00378$$

$$a_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m} = \frac{0,5 \cdot 0,05}{0,3} = 0,0833 \text{ г / г} = 83,3 \text{ мг / г}$$

$$\frac{\Delta a}{a_p} \cdot 100\% = \frac{0,00378}{0,0833} \cdot 100\% = 4,5\%$$

### 2.8.3 Моделювання рівноважної адсорбції

Для екстраполяції експериментальних даних використовували моделі Ленгмюра, Фрейндліха, Редліха-Петерсона, БЕТ та Дубініна-Радушкевича.

Для опису одношарового заповнення поверхні адсорбенту за умови однакової енергії всіх його активних центрів застосовували лінійну форму рівняння Ленгмюра [130]:

$$\frac{C}{a} = \frac{1}{K_L \cdot a_m} + \frac{C}{a_m}, \quad (2.13)$$

де  $C$  – рівноважна концентрація адсорбтиву,  $\text{ммоль/дм}^3$ ;  $a$  і  $a_m$  – величина рівноважної адсорбції і питома адсорбція,  $\text{ммоль/г}$ ;  $K_L$  – константа адсорбції Ленгмюра.

Для моделювання адсорбції на неоднорідній поверхні використовували лінійну форму рівняння Фрейндліха [130]:

$$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C, \quad (2.14)$$

де  $K_F$ ,  $n$  – адсорбційні константи рівноваги моделі Фрейндліха, що характеризують адсорбційну ємність та інтенсивність взаємодії адсорбент-адсорбат, відповідно.

Можливість застосування напівемпіричної моделі Редліха-Петерсона, яка математично поєднує у собі моделі Ленгмюра та Фрейндліха, визначали за рівнянням [130]:

$$a = \frac{K_R \cdot C}{1 + \alpha \cdot C^\beta}, \quad (2.15)$$

де  $K_R$  – константа адсорбційної рівноваги;  $\alpha$  і  $\beta$  – емпіричні параметри Редліха-Петерсона.

Для розрахунку констант рівняння (2.15) використовували процедуру мінімізації в програмі Statistica 10.

Для опису полімолекулярної адсорбції застосовували рівняння БЕТ у лінійній формі [131]:

$$\frac{C}{a \cdot (C_s - C)} = \frac{1}{a_m \cdot K_{\text{БЕТ}}} + \frac{(K_{\text{БЕТ}} - 1) \cdot C}{a_m \cdot K_{\text{БЕТ}} C_s}, \quad (2.16)$$

де  $K_{\text{БЕТ}}$  – рівноважна константа адсорбції БЕТ;  $C_s$  – концентрація адсорбтиву у насиченому розчині при 20 °С.

Об'ємне заповнення мікропор описували лінійною формою рівняння Дубініна-Радускевича [131]:

$$\ln a = \ln a_m - k\varepsilon^2, \quad (2.17)$$

де  $k$  – константа, пов'язана з енергією адсорбції, моль<sup>2</sup>/кДж<sup>2</sup>;  $\varepsilon$  – потенціал Поляни, кДж/моль.

З допомогою моделі Дубініна-Радускевича розраховували середню вільну енергію адсорбції  $E$  [130]:

$$E = (-2k)^{-0.5} \quad (2.18)$$

Параметри адсорбційних моделей розраховували в координатах відповідних лінійних рівнянь за нахилом прямої і відрізком, який відсікається цією прямою на осі ординат.

#### 2.8.4 Моделювання кінетики адсорбції

Для моделювання кінетики адсорбції ФР на АВ використовували зовнішньодифузійну кінетичну модель, дифузійні моделі Морріса-Вебера та Бойда, моделі псевдо-першого порядку Лагергрена, псевдо-другого порядку Хо і Маккея, модель Єловича.

Кінетичну модель адсорбції органічних речовин на АВ з обмеженого та постійного об'єму, контрольовану зовнішнім масообміном, описували системою рівнянь, що включають в себе рівняння балансу маси (2.19), зовнішньодифузійного масопереносу (2.20), ізотерми (2.21), початкових і крайових умов інтегрування (2.22) [117]:

$$C(t) = C_0 - m \cdot a(t) \quad (2.19)$$

$$\frac{da}{dt} = \beta_{\text{зовн.}} \cdot [C(t) - C_p] \quad (2.20)$$

$$c = \varphi(a(t)) \quad (2.21)$$

$$a(0) = 0; c(0) = c_0; \quad \frac{da(t;r=0)}{dr} = 0 \quad (2.22)$$

де  $m$  – доза активного вугілля;  $C_0$  та  $C_p$  – початкова та рівноважна концентрація речовини у розчині;  $a(t)$  та  $C(t)$  – концентрація речовини в адсорбційній фазі та об'ємі розчину в момент часу  $t$ ;  $\beta_{\text{зовн.}}$  – коефіцієнт зовнішнього масообміну;  $r$  – радіус зерна.

Наближене рішення системи рівнянь (2.19-2.22) має вигляд [117]:

$$T = \frac{\left(A - \frac{K}{2 \cdot m}\right)}{\sqrt{-\Delta}} \cdot \ln \left( \frac{\left(2 \cdot B \cdot m \cdot a - K - \sqrt{-\Delta}\right) \cdot \left(K - \sqrt{-\Delta}\right)}{\left(2 \cdot B \cdot m \cdot a - K + \sqrt{-\Delta}\right) \cdot \left(K + \sqrt{-\Delta}\right)} \right) - m \cdot \ln \left( \frac{B \cdot m \cdot a^2 - K \cdot a + A \cdot c_0}{A \cdot c_0} \right) \quad (2.23)$$

де  $A$ ,  $B$  – емпіричні коефіцієнти ізотерми адсорбції;  $K = 1 + BC_0 + Am$ ;  $\Delta = 4ABmC_0 - K^2$ .

Дифузійне рівняння Бойда (2.24) використовували для опису внутрішньодифузійного лімітування кінетики адсорбції [132]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Btn^2), \quad (2.24)$$

де  $F$  – ступінь наближення адсорбції до рівноваги,  $F = a/a_e$ ;  $a$  – величина адсорбції в момент часу  $t$ , мг/г;  $a_e$  – величина адсорбції при досягненні адсорбційної рівноваги, мг/г;  $B$  – кінетичний коефіцієнт,  $B = (D\pi^2)/(r_0^2)$ ,  $\text{хв}^{-1}$ ;  $D$  – ефективний коефіцієнт дифузії,  $\text{см}^2/\text{хв}$ ;  $r_0$  – середній радіус зерна сорбенту, см;  $t$  – час контакту сорбенту з розчином адсорбтиву,  $\text{хв}$ ;  $n$  – цілі числа 1, 2, 3...

Розрахунок ефективних коефіцієнтів дифузії Бойда з використанням табличних значень  $Bt = f(F)$  [133] проводили за формулою:

$$D = \frac{Bt \cdot r_0^2}{\pi^2 \cdot t} \quad (2.25)$$

Рівняння внутрішньопористої дифузії моделі Морріса-Вебера [134] застосовували у наступному вигляді:

$$a = K_{id} \cdot t^{\frac{1}{2}} + C \quad (2.26)$$

де  $K_{id}$  – константа швидкості внутрішньопористої дифузії,  $\text{мг г}^{-1} \text{хв}^{-1/2}$ ;  $C$  – параметр, пов'язаний з товщиною адсорбційного шару, мг/г.

Лінійна форма рівняння псевдо-першого порядку Лагергрена виглядає наступним чином [135]:

$$\ln(a_e - a) = \ln a_e - k_1 t \quad (2.27)$$

де  $k_1$  – константа швидкості адсорбції псевдо-першого порядку,  $\text{хв}^{-1}$ .

Це саме рівняння аналогічне моделі плівкової дифузії Бойда [136].

Рівняння псевдо-другого порядку Хо і Маккея використовували в інтегрованій формі для опису закономірностей кінетики адсорбції [137, 138]:

$$\frac{t}{a} = \frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}, \quad (2.28)$$

де  $k_2$  – константа швидкості адсорбції псевдо-другого порядку,  $\text{г мг}^{-1} \text{хв}^{-1/2}$ .

Гетерогенну хемосорбцію на твердих поверхнях описували за допомогою експоненціальної моделі Єловича [139], спрощеної Ченом і Клейтоном [140]:

$$a = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t, \quad (2.29)$$

де  $\alpha$  – константа початкової швидкості адсорбції, г мг<sup>-1</sup> хв<sup>-1</sup>;  $\beta$  – десорбційна константа, г/мг.

Придатність використання кінетичних моделей визначали методом лінеаризації даних в координатах їх інтегральних рівнянь та подальшого статистичного аналізу з визначенням коефіцієнтів детермінації.

### 2.8.5 Моделювання кінетики біодеструкції та біосорбції ФР

Для аналізу кривих і розрахунку коефіцієнтів біодеструкції прокаїну використовували кінетичне рівняння першого порядку [141]:

$$\frac{dC}{dt} = -k_{bio}(t)C_0, \quad (2.30)$$

де  $k_{bio}(t) = a_{bio} * t + b_{bio}$  – лінійні функції часу біодеструкції, де коефіцієнт  $b_{bio}$  відповідає швидкості деструкції (1/год), а коефіцієнт  $a_{bio}$  – прискоренню (1/год<sup>2</sup>).

Для розрахунку коефіцієнтів біосорбції і внеску біодеструкції в біосорбційне вилучення прокаїну використовували наступне кінетичне рівняння першого порядку:

$$\frac{dC}{dt} = k_{bs}(t)C_0 \quad (2.31)$$

$$k_{bs} = k_{bio} + k_s \quad (2.32)$$

де  $k_s$ ,  $k_{bio}$ ,  $k_{bs}$  – константи швидкості адсорбції, біодеструкції та біосорбції прокаїну (год<sup>-1</sup>).

## РОЗДІЛ 3

### АДСОРБЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН АКТИВНИМ ВУГІЛЛЯМ З ВОДНОГО РОЗЧИНУ

Адсорбція на активному вугіллі – складний і багатостадійний процес, ефективність та швидкість якого залежать від параметрів пористої структури та хімії поверхні сорбенту, змінних параметрів розчину (температури, рН, вмісту солей тощо), а також природи і властивостей молекул адсорбтиву та наявності конкурентоспроможних домішок у розчині. Створення цілісної наукової картини адсорбційного очищення води від фармацевтичних речовин вимагає поступового детального вивчення ізотермічних та кінетичних закономірностей їх адсорбції на різнопористих АВ.

#### 3.1 Ізотерми рівноважної адсорбції ФР

При виборі сорбенту для очищення окрім максимальної адсорбційної ємності ключове значення мають величини адсорбції в області дуже низьких рівноважних концентрацій. Саме вони описують повноту використання мікропористого простору сорбентів, тобто область найбільш ефективного та економічно доцільного застосування адсорбційних методів.

Експериментально визначені ізотерми рівноважної адсорбції ФР на АВ (рис. 3.1) відносяться, згідно з запропонованою Гільсом [142] класифікацією ізотерм адсорбції з розчинів на твердих поверхнях, до *L*-типу ізотерм Ленгмюра. Для пояснення відмінностей у закономірностях рівноважної адсорбції досліджуваних ФР на різних сорбентах проаналізували фактори, що чинять найбільший вплив на адсорбційний процес. За особливостями пористої структури (див. табл. 2.2, 2.3) сорбенти можна умовно поділити на дві групи: з розвиненою мікропористістю (F400, КАУ та К835) та переважно мезопористі (АА та 972П).

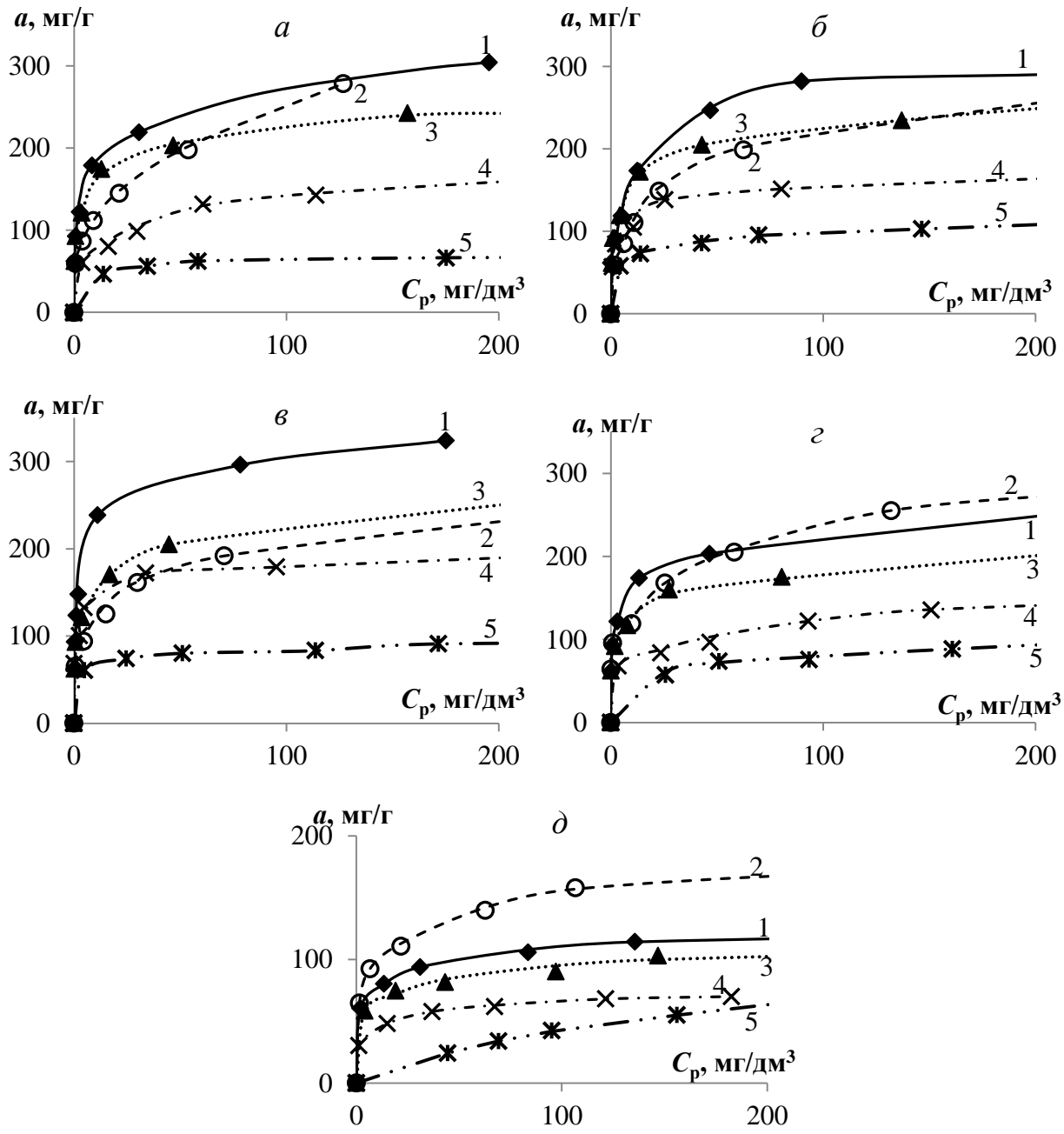


Рисунок 3.1 – Ізотерми рівноважної адсорбції стрептоциду (а), кофеїну (б), норсульфазолу (в), прокаїну (г) та левамизолу (д) на сорбентах F400 (1), K835 (2), КАУ (3), АА (4), 972П (5)

Як видно з рис. 3.1, адсорбція на сорбентах з розвиненою мікропористістю (криві 1-3) для усіх ФР протікає помітно краще, ніж на переважно мезопористих сорбентах (криві 4 та 5). Ця закономірність вкладається в концепцію, за якою об'ємне заповнення пор відбувається у випадку, коли розмір пор складає не більше трьох розмірів молекул

адсорбату [77] (див. табл. 2.1). Сорбент 972П має значно більший, ніж інші досліджувані сорбенти, середній розмір пор ( $r_{\text{сер.}} = 4,5$  нм), і тому має низьку адсорбційну ємність за усіма досліджуваними ФР. Дещо кращу адсорбційну активність показав АА. Специфіка активації сорбенту зумовила утворення переважно мезопористої структури ( $r_{\text{сер.}} = 1,54$  нм) з наявністю певної частки мікропор. Ефективність видалення крупних молекул норсульфазолу на АА знаходиться на рівні мікропористих АВ К835 та КАУ.

Згідно зі структурно-сорбційними даними, К835 характеризується незначним вмістом мезопор. При невисоких рівноважних концентраціях адсорбтиву ( $1-20$  мг/дм<sup>3</sup>) внутрішньопориста дифузія адсорбату відбувається незначно, внаслідок чого значення адсорбції на К835 менші порівняно з КАУ та F400. При високих концентраціях ФР ( $100-200$  мг/дм<sup>3</sup>) процеси внутрішньої дифузії протікають підвищеним осмотичним тиском молекул адсорбтиву з розчину, що призводить до щільного розташування молекул адсорбату в пористому просторі сорбенту та збільшення величини адсорбції (див. рис. 3.1).

Мікропористі сорбенти F400 та КАУ показали високу ефективність вилучення досліджуваних ФР: при рівноважній концентрації  $10$  мг/дм<sup>3</sup> значення адсорбції знаходяться в діапазоні від  $70$  (для левамізолу) до  $230$  мг/г (для норсульфазолу). У більшості випадків сорбент F400 характеризується вищими значеннями питомої адсорбції.

На основі даних рівноважної адсорбції ФР було розраховано відносну частку ( $V_{\text{мі}}^*/V_{\text{а}}^*$ ) доступних для адсорбції істинних мікропор ( $V_{\text{мі}}^*$ ) у загальному питомому адсорбційному об'ємі ( $V_{\text{а}}^*$ ) та повноту використання пористого простору сорбентів порівняно зі стандартним адсорбентом *n*ХА ( $V_{\text{а}}^*/V_{\text{а}}$ ) (табл. 3.1). При порівнянні сорбентів між собою суттєві значення мають як частка доступних справжніх мікропор, так і повнота заповнення адсорбційного простору. Так, у випадку адсорбції стрептоциду сорбент 972П характеризується високим ступенем використання мікропористого простору ( $V_{\text{мі}}^*/V_{\text{а}}^* = 0,6$ ), проте порівняно низьке значення заповнення загального



адсорбційного об'єму ( $V_a^*/V_a = 0,31$ ) вказує на низьку продуктивність при видаленні стрептоциду. Мезопориста поверхня 972П ефективніше адсорбує більші молекули, наприклад, прокаїну, що і відображується у високому значенні  $V_a^*/V_a$  (0,63). Таким чином, закономірності адсорбції ФР на різних АВ у більшості випадків корелюють з характеристиками пористої структури сорбентів, отриманих за адсорбцією *n*ХА з водної фази.

Таблиця 3.1 – Використання пористого простору АВ при питомій адсорбції досліджуваних ФР

Параметр	Сорбент	СТР	НОР	ПР	ЛЕВ	КОФ
$V_a^*$ , см <sup>3</sup> /Г	F400	0,22	0,21	0,24	0,09	0,21
	K835	0,21	0,17	0,27	0,13	0,19
	КАУ	0,17	0,17	0,21	0,09	0,18
	АА	0,14	0,13	0,16	0,05	0,12
	972П	0,05	0,06	0,10	0,08	0,08
$V_{mi}^*$ , см <sup>3</sup> /Г	F400	0,13	0,11	0,09	0,05	0,11
	K835	0,10	0,07	0,08	0,06	0,08
	КАУ	0,11	0,08	0,07	0,04	0,10
	АА	0,06	0,07	0,04	0,03	0,07
	972П	0,03	0,03	0,03	0,01	0,03
$\frac{V_{mi}^*}{V_a^*}$	F400	0,59	0,52	0,38	0,56	0,52
	K835	0,48	0,41	0,30	0,46	0,42
	КАУ	0,65	0,47	0,33	0,44	0,56
	АА	0,43	0,54	0,25	0,60	0,58
	972П	0,60	0,50	0,30	0,13	0,38
$\frac{V_a^*}{V_a}$	F400	0,56	0,54	0,62	0,23	0,54
	K835	0,58	0,47	0,75	0,36	0,53
	КАУ	0,50	0,50	0,62	0,26	0,53
	АА	0,58	0,54	0,67	0,21	0,50
	972П	0,31	0,38	0,63	0,50	0,50

Вочевидь, ефективність адсорбції різних ФР на АВ залежить від фізико-хімічних характеристик адсорбтиву: об'єму молекул, здатності їх просторової конфігурації до щільного розташування на поверхні сорбенту, константи іонізації, ліпофільності, гідратації, здатності до димеризації тощо. Серед ФР повнота використання пористого простору сорбентів  $V_a^*/V_a$  в

цілому зменшується в наступному ряду: ПР > СТР > КОФ = НОР > ЛЕВ. Ці дані справедливі для адсорбції речовин при максимальному насиченні поверхні адсорбенту молекулами адсорбату, що в реальних умовах є практично недосяжним. Більш технологічно обґрунтованою характеристикою є об'єм мікропористого простору сорбенту, який заповнюється молекулами ФР з підвищеною енергією адсорбції. Узагальнюючи дані табл. 3.1, можна сказати, що ця величина зменшується в ряду ФР: СТР > КОФ = ЛЕВ = НОР > ПР, що задовільно корелює зі значеннями об'єму молекул адсорбатів (табл. 2.1). Таким чином, незважаючи на те, що прокаїн може зайняти найбільший об'єм пористого простору сорбентів, в реальних умовах він буде вилучатись менш ефективно, ніж стрептоцид, кофеїн та норсульфазол згідно з величиною  $V_{mi}^*$ .

Ефективність адсорбції (рис. 3.1) 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 займає менший об'єм. Левамизол виявляє найменшу адсорбційну активність внаслідок специфічної просторової конфігурації його молекул, яка зменшує ймовірність щільного розташування на поверхні АВ. Крім того, за рахунок високої ліпофільності взаємодія з поверхневими групами АВ значно послаблюється.

При видаленні левамизолу K835 виявив найвищу адсорбційну ємність (порівняно з іншими сорбентами), проте при адсорбції стрептоциду, кофеїну та норсульфазолу розгалужена структура молекул адсорбтивів та низька частка мезопор сорбенту заважали ефективній дифузії та щільному розташуванню молекул адсорбату в глибоких мікропорах.

При адсорбційному очищенні води з вмістом суміші декількох ФР доцільно застосовувати дво- або тришаровий фільтр на основі АВ з різною пористою структурою. Для досягнення високої ефективності роботи для заповнення верхнього шару варто обрати сорбент з більшим середнім розміром пор. Енергія адсорбції Гіббса (табл. 3.2) характеризує спорідненість молекул адсорбату до поверхні сорбенту та дозволяє визначити селективність адсорбції ФР на АВ.

Таблиця 3.2 – Зміна вільної енергії адсорбції Гіббса ( $-\Delta G_a^\circ$ ), кДж/моль

АВ \ ФР	СТР	НОР	ПР	ЛЕВ	КОФ
F400	36,8	35,5	35,4	35,4	34,9
K835	33,2	34,8	36,2	37,1	33,0
КАУ	35,5	36,9	37,5	37,2	35,1
АА	30,6	33,5	31,5	35,5	32,9
972П	31,7	32,3	29,4	27,1	30,9
Сажа	21,1	19,9	19,1	17,2	20,5

У цілому значення енергії адсорбції Гіббса ФР на АВ досить високі порівняно з непористим сорбентом (сажею), що вказує на значну потенційну адсорбційну активність досліджуваних сорбентів. Різниця в значеннях енергії адсорбції різних речовин на АВ не перевищує 15 %.

Величини енергії адсорбції Гіббса на сорбентах з розвиненою мікропористою структурою F400, K835 і КАУ вищі, ніж АА та 972П. Це свідчить про енергетичну перевагу мікропористих АВ і перспективність їх використання для глибокого очищення води від досліджуваних ФР.

### 3.2 Моделювання рівноважної адсорбції ФР

Визначення ізотермічних закономірностей адсорбції при низьких вихідних концентраціях ФР, що відповідають вмісту ФР у природних водах (нг-мкг/дм<sup>3</sup>), пов'язане з необхідністю концентрування розчинів чи використанням складного аналітичного обладнання та призводить до значних аналітичних похибок.

Авторами [143] було встановлено, що екстраполяція ізотермічних даних з області порівняно високих рівноважних концентрацій ФР (10-1000 мкг/дм<sup>3</sup>) майже повністю співпадає з даними в області дуже низьких концентрацій ФР (0,01-1 мкг/дм<sup>3</sup>) в межах аналітичної похибки експерименту.

Для екстраполяції даних отриманих ізотерм адсорбції ФР та прогнозу величини адсорбційної ємності в області низьких концентрацій проаналізовано моделі Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ, Редліха-Петерсона та Дубініна-Радушкевича. Коефіцієнти напівемпіричної моделі Редліха-Петерсона розраховували за процедурою мінімізації у програмі Statistica 10. Для визначення коефіцієнтів інших моделей застосовували екстраполяцію даних в координатах їх лінійних рівнянь (рис. 3.2).

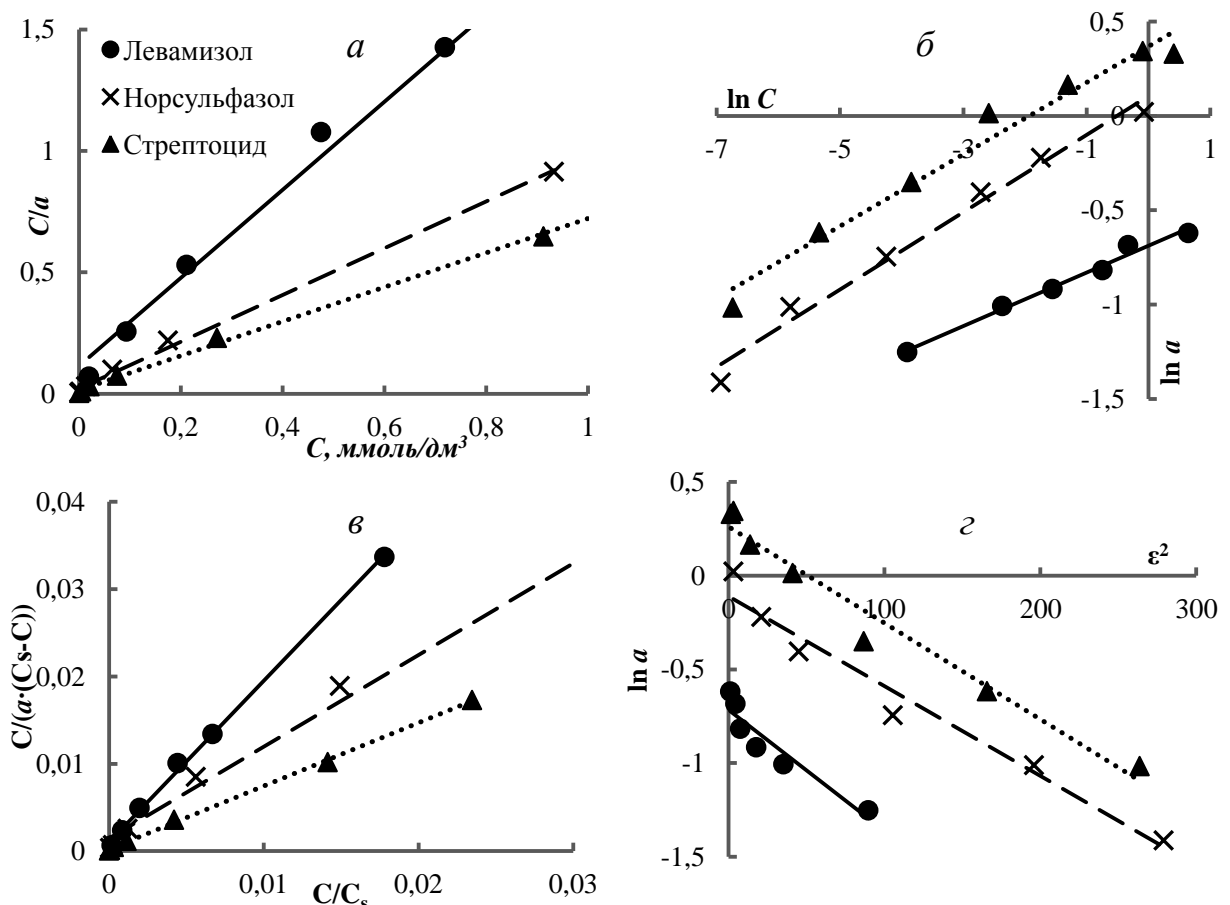


Рисунок 3.2 – Лінеаризація експериментальних даних адсорбції стрептоциду, норсульфазолу та левамизолу на КАУ в координатах рівнянь Ленгмюра (а), Фрейндліха (б), БЕТ (в) та Дубініна-Радушкевича (г)

В основу моделі Ленгмюра покладено механізм рівномірного одношарового заповнення поверхні сорбенту молекулами адсорбату. Для розглянутих випадків адсорбції ФР на АВ це можливе лише при наближенні ступеня насичення сорбенту до максимального, що робить цю модель придатною для розрахунку величин питомої адсорбції.

Модель Фрейндліха, на відміну від моделі Ленгмюра, дотримується припущення про енергетичну неоднорідність адсорбційних центрів на поверхні сорбенту. По відношенню до об'єктів даного дослідження, це дозволяє врахувати неоднорідність пористої структури АВ та вплив поверхневих груп на вилучення молекул ФР при описі ізотерми адсорбції в області саме низьких рівноважних концентрацій ФР, оскільки при підвищенні концентрації адсорбтиву величина адсорбції зростає необмежено.

Модель полішарової адсорбції БЕТ часто застосовується для розрахунку питомої поверхні сорбенту, зайнятої молекулами адсорбату. Константа рівноваги  $K_{\text{БЕТ}}$  характеризує енергію взаємодії адсорбату з поверхнею сорбенту, при чому її знак вказує на можливість застосування моделі для опису адсорбції в даній системі. Молекули досліджуваних ФР у водних розчинах сильно гідратовані, що ставить під сумнів можливість опису систем АВ-ФР за допомогою моделі адсорбції БЕТ.

Модель Дубініна-Радушкевича, що заснована на теорії об'ємного заповнення мікропор, дозволяє оцінити закономірності заповнення мікропористого простору сорбентів та енергію адсорбції. Невеликі розміри молекул досліджуваних ФР (табл. 2.1) забезпечують можливість їх адсорбції у істинних мікропорах АВ (табл. 2.2), що і встановлює раціональні межі застосування даної моделі.

Напівемпіричне рівняння Редліха-Петерсона поєднує у собі моделі Ленгмюра та Фрейндліха, проте при досягненні високих значень кореляції розрахованих та експериментальних величин адсорбції, її коефіцієнти фактично втрачають фізичний зміст.

Розраховані параметри адсорбційних моделей наведено у табл. 3.3.

Таблиця 3.3 – Порівняння параметрів моделей ізотерм адсорбції ФР на АВ

ФР	АВ	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндліха			Модель БЕТ			Модель Редліха-Петерсона				Модель Дубініна-Радушкевича			
		$a_m$	K	$R^2$	K	n	$R^2$	$a_m$	K	$R^2$	K	$\alpha$	$\beta$	$R^2$	K	$a_m$	E	$R^2$
ІР	F400	1,113	48,3	0,713	<b>1,192</b>	<b>4,93</b>	<b>0,966</b>	0,950	619	0,838	224	207	0,890	0,962	0,0049	0,982	10,1	0,952
	КАУ	0,938	29,1	0,559	<b>0,889</b>	<b>6,15</b>	<b>0,986</b>	0,778	402	0,711	37415	41183	0,832	0,984	0,0033	0,738	12,3	0,814
	K835	1,205	21,0	0,697	<b>1,123</b>	<b>5,15</b>	<b>0,971</b>	1,036	230	0,743	8169	7859	0,825	0,929	0,0041	0,915	11,0	0,762
	АА	0,703	9,6	0,570	0,597	5,29	0,969	0,518	232	0,811	<b>5955</b>	<b>9906</b>	<b>0,803</b>	<b>0,972</b>	0,0072	0,553	8,3	0,716
	972П	0,459	7,6	0,867	<b>0,396</b>	<b>4,88</b>	<b>0,948</b>	0,340	228	0,912	6	14	0,924	0,936	0,0177	0,413	5,3	0,890
СТР	F400	1,802	34,7	0,816	1,867	4,26	0,971	1,768	2828	0,820	<b>787</b>	<b>7</b>	<b>0,817</b>	<b>0,993</b>	0,0058	1,487	9,3	0,917
	КАУ	1,413	48,8	0,824	1,447	5,24	0,949	1,382	3619	0,840	<b>641</b>	<b>463</b>	<b>0,866</b>	<b>0,982</b>	0,0051	1,298	9,9	0,954
	K835	1,692	12,9	0,841	1,657	3,33	0,980	1,669	856	0,844	<b>628477</b>	<b>368494</b>	<b>0,683</b>	<b>0,984</b>	0,0084	1,234	7,7	0,793
	АА	1,162	6,5	0,836	<b>0,934</b>	<b>3,78</b>	<b>0,987</b>	1,122	446	0,848	167	177	0,747	0,986	0,0119	0,871	6,5	0,783
	972П	0,402	24,5	0,990	0,382	8,80	0,873	0,389	1979	0,982	<b>13</b>	<b>32</b>	<b>0,977</b>	<b>0,989</b>	0,0099	0,398	7,1	0,994
НОР	F400	1,270	103,6	0,898	1,557	4,53	0,943	1,195	1670	0,925	4429	2729	0,784	0,923	<b>0,0047</b>	<b>1,198</b>	<b>10,3</b>	<b>0,982</b>
	КАУ	1,038	46,6	0,699	1,112	4,88	0,980	0,951	701	0,760	<b>779</b>	<b>748</b>	<b>0,840</b>	<b>0,997</b>	0,0048	0,895	10,2	0,936
	K835	1,024	18,9	0,790	<b>0,979</b>	<b>4,34</b>	<b>0,980</b>	0,922	286	0,825	598	565	0,751	0,957	0,0059	0,776	9,2	0,798
	АА	0,803	54,6	0,570	0,824	6,88	0,944	0,709	1567	0,769	<b>1841</b>	<b>2361</b>	<b>0,889</b>	<b>0,964</b>	0,0033	0,720	12,3	0,927
	972П	0,375	29,4	0,019	<b>0,360</b>	<b>10,04</b>	<b>0,969</b>	0,319	7851	0,599	146	389	0,901	0,898	0,0045	0,352	10,5	0,917
ЛЄВ	F400	0,609	22,4	0,390	0,574	7,24	0,979	0,598	2789	0,466	<b>411</b>	<b>711</b>	<b>0,874</b>	<b>0,984</b>	0,0053	0,549	9,7	0,904
	КАУ	0,551	15,8	0,363	<b>0,503</b>	<b>7,05</b>	<b>0,978</b>	0,541	1850	0,419	95	185	0,880	0,972	0,0065	0,489	8,8	0,856
	K835	0,865	20,1	0,741	0,816	5,46	0,974	0,851	2350	0,761	<b>159</b>	<b>201</b>	<b>0,865</b>	<b>0,982</b>	0,0068	0,777	8,6	0,911
	АА	0,352	27,4	0,598	<b>0,360</b>	<b>5,87</b>	<b>0,983</b>	0,349	3185	0,618	6902	19936	0,849	0,977	0,0054	0,323	9,6	0,928
	972П	0,543	1,3	0,988	0,286	1,93	0,955	<b>0,522</b>	<b>143</b>	<b>0,988</b>	1	2	0,845	0,987	0,0710	0,376	2,7	0,929
КОФ	F400	1,540	23,6	0,865	<b>1,536</b>	<b>4,23</b>	<b>0,958</b>	1,534	7242	0,866	44	29	0,910	0,897	0,0053	1,187	9,7	0,784
	КАУ	1,325	34,1	0,841	<b>1,379</b>	<b>4,58</b>	<b>0,955</b>	1,320	10822	0,846	77	60	0,929	0,927	0,0064	1,212	8,8	0,968
	K835	1,432	11,7	0,904	1,373	3,19	0,970	1,426	3507	0,906	<b>103</b>	<b>76</b>	<b>0,750</b>	<b>0,983</b>	0,0113	1,137	6,7	0,891
	АА	0,898	37,4	0,753	0,924	5,42	0,884	0,893	11194	0,748	<b>161</b>	<b>186</b>	<b>0,903</b>	<b>0,960</b>	0,0060	0,844	9,1	0,954
	972П	0,581	22,7	0,733	0,549	6,98	0,911	0,577	8660	0,803	<b>37</b>	<b>68</b>	<b>0,938</b>	<b>0,926</b>	0,0075	0,551	8,2	0,902

Точність кореляції розрахованих та експериментальних даних було встановлено шляхом визначення коефіцієнта детермінації (середньоквадратичного відхилення)  $R^2$ . Виявлено, що моделі Фрейндліха та Редліха-Петерсона найбільш точно описують експериментальні ізотерми.

Величини енергії адсорбції  $E$ , розраховані за моделлю Дубініна-Радускевича (табл. 3.3), дозволяють наближено охарактеризувати природу процесу адсорбції. Адсорбція ФР на сорбенті 972П характеризується низькими значеннями енергії адсорбції і носить переважно фізичний характер. В інших випадках хімічна взаємодія молекул ФР з поверхневими групами АВ справляє помітний вплив на процес адсорбції ( $E > 8$  кДж/моль).

Загалом, дещо вищі енергії адсорбції характерні для крупних молекул норсульфазолу та прокаїну. Вочевидь, це пов'язано зі значною іонізацією цих молекул у розчині, що робить можливим взаємодію з поверхневими групами АВ. Серед АВ порівняно вищими енергіями адсорбції характеризуються КАУ, F400 та АА. Це зумовлено результируючим впливом двох факторів: кількістю поверхневих груп на поверхні АВ та їх доступністю для молекул ФР. К835 характеризується найвищими значеннями СОС (табл. 2.4), проте розташування груп всередині розвиненої мікропористої структури ускладнює доступ молекулам ФР. 972П має переважно мезопористу структуру, доступну для швидкої дифузії молекул ФР вглиб зерна сорбенту, проте характеризується найменшим вмістом поверхневих груп, що й відображено у значеннях  $E$ .

Значення питомої адсорбційної ємності  $a_m$ , розраховані за допомогою моделі Дубініна-Радускевича, виявилися дещо нижчими, ніж для моделі Ленгмюра, оскільки вони характеризують адсорбцію речовин у мікропористому просторі сорбентів.

Знайдені значення параметрів усіх проаналізованих адсорбційних моделей були у подальшому використані для розрахунку адсорбції ФР та побудови залежностей відповідних величин адсорбції від рівноважних концентрацій, та для порівняння з експериментально визначеними

значеннями адсорбції. На рис. 3.3 показано застосування математичних моделей для опису експериментальних даних ізотерми адсорбції прокаїну на К835.

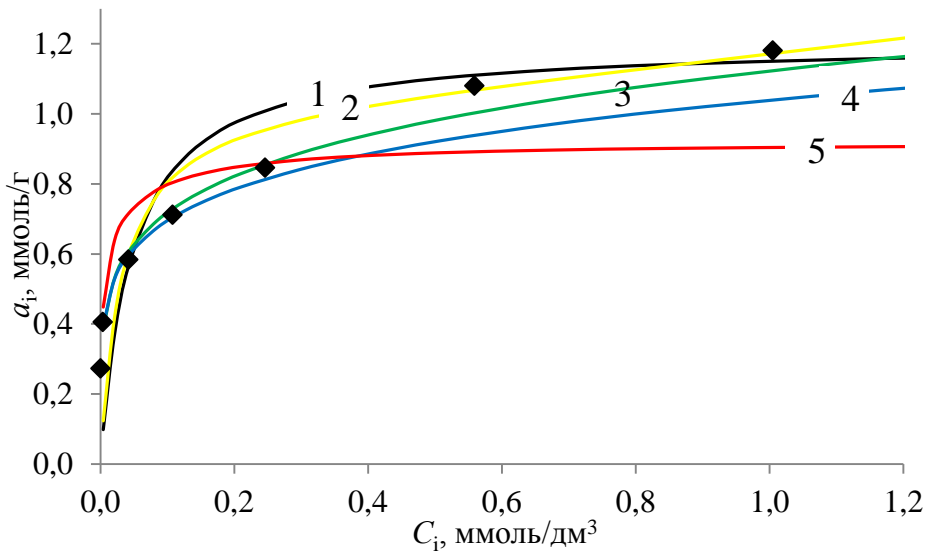


Рисунок 3.3 – Моделювання ізотерми адсорбції прокаїну на К835 за допомогою моделей Ленгмюра (1), БЕТ (2), Фрейндліха (3), Редліха-Петерсона (4) та Дубініна-Радускевича (5)

На початковій ділянці ізотерми найвищі значення адсорбції прогнозує модель Дубініна-Радускевича, у середній області – модель Ленгмюра, при наближенні до насичення сорбенту – модель БЕТ. Модель Редліха-Петерсона точніше описує адсорбцію при низьких рівноважних концентраціях ФР через більшу кількість експериментальних даних у цій області. Модель Фрейндліха компромісно підходить до опису процесу адсорбції та дозволяє найбільш повно відтворити експериментальні закономірності вилучення ФР на АВ.

Таким чином, для прогнозування закономірностей рівноважної адсорбції при доочищенні води від залишкових концентрацій ФР (до 0,2 ммоль/дм<sup>3</sup>) доцільно використовувати моделі Дубініна-Радускевича і Фрейндліха. При видаленні високих концентрацій ФР, наприклад, у випадку адсорбційного очищення стічних вод фармацевтичних виробництв, найбільш адекватно спрогнозувати рівноважні закономірності адсорбції дозволять моделі Ленгмюра і БЕТ.



### 3.3 Кінетика адсорбції ФР

Вимірювання експериментальної функції величини адсорбції від часу за умови змінної концентрації адсорбтиву в постійному і обмеженому об'ємі системи використовують для розрахунку кінетичних параметрів, що застосовуються в моделюванні і проектуванні адсорбційних і біосорбційних апаратів різних типів: з нерухомим і псевдозрідженим шаром або з перемішуванням [80].

Гідродинамічні умови в апараті з нерухомим шаром біологічно активного вугілля (БіоАВ) задаються невисокими швидкостями фільтрування, тому характеризуються ламінарним потоком води і малими числами Рейнольдса, як правило, істотно меншими 10. Для вивчення кінетики адсорбції (згідно з п. 2.4.3) стрептоциду, норсульфазолу, прокаїну, левамізолу та кофеїну у ламінарному режимі було обрано сорбенти F400, КАУ та АА за результатами дослідження їх рівноважної адсорбції.

Типові залежності зміни концентрації ФР у розчині при збільшенні тривалості контакту з АВ представлено на рис. 3.4. В якості прикладу взято кінетичні дані адсорбції стрептоциду та норсульфазолу на F400.

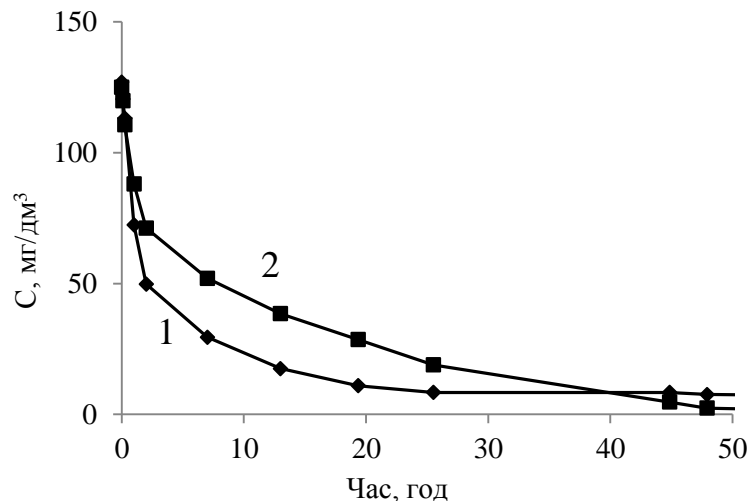


Рисунок 3.4 – Залежність зміни концентрації стрептоциду (1) та норсульфазолу (2) в розчині від тривалості контакту з АВ F400

З використанням первинної експериментальної інформації про швидкість зниження концентрації розчину (див. рис. 3.4) були розраховані

графіки, що відображають абсолютну  $a_i(t)$  та відносну  $\gamma_i(t)$  швидкості адсорбції ФР на АВ. На рис. 3.5 представлені залежності величин абсолютної (а) та відносної (б) адсорбції ФР від тривалості контакту з розчином.

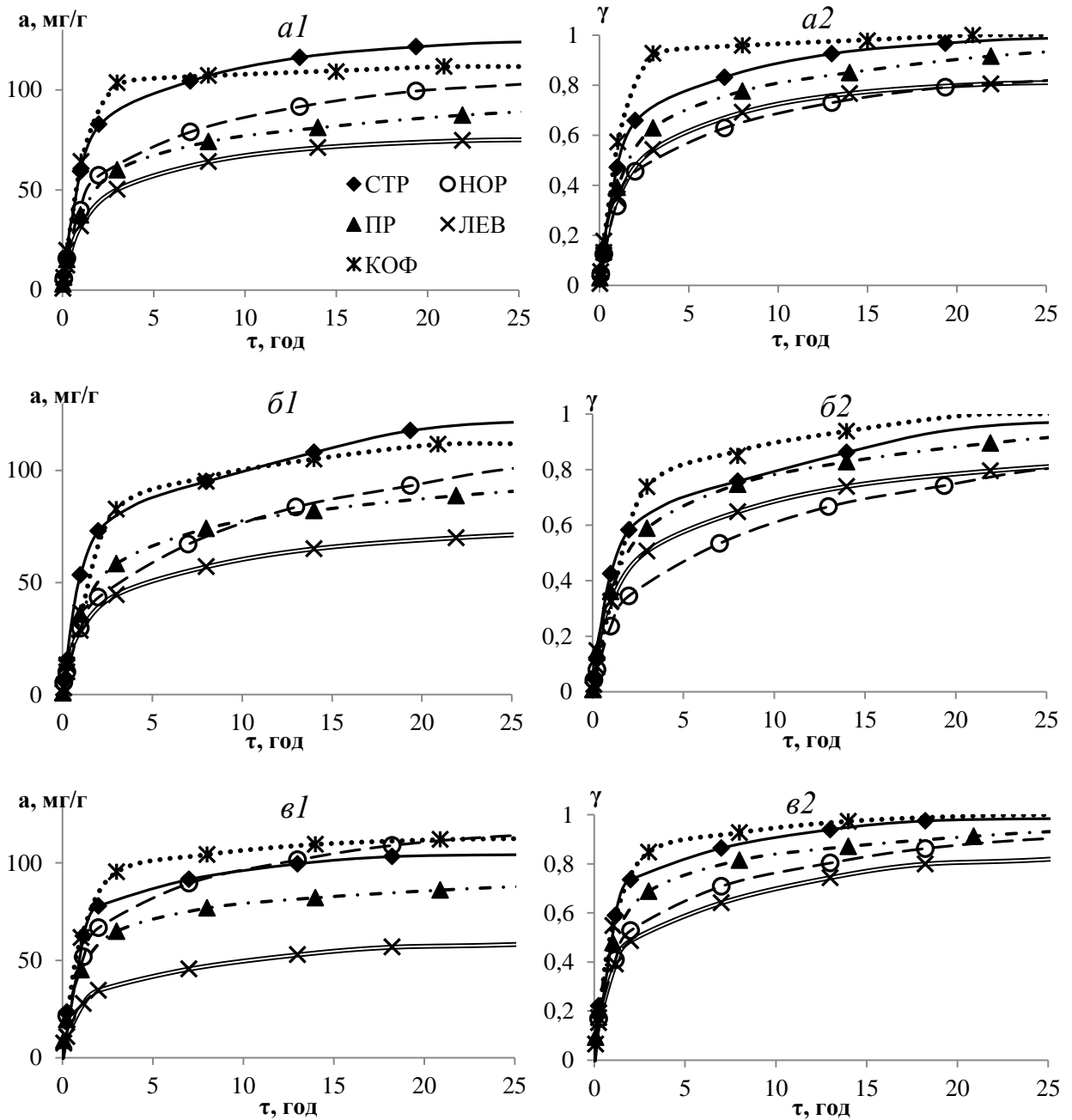


Рисунок 3.5 – Кінетичні криві абсолютної (1) та відносної (2) адсорбції стрептоциду (СТР), норсульфазолу (НОР), прокаїну (ПР), левамизолу (ЛЕВ) та кофеїну (КОФ) на сорбентах F400 (а), КАУ (б) та АА (в)

Кінетичну активність систем АВ–ФР оцінювали за здатністю сорбентів реалізувати свою адсорбційну ємність. Для цього були проаналізовані дані

про час досягнення певного рівня адсорбційного насичення АВ: 50 %, 75 % та 90 % (див. рис. 3.5 а2, б2, в2). Результати обробки кінетичних залежностей наведено в табл. 3.4.

Таблиця 3.4 – Час наближення адсорбції ФР до рівноважного насичення АВ

ФР \ АВ	СТР	НОР	ПР	ЛЕВ	КОФ
Час досягнення $\gamma = 50 \%$ , год					
АА	0,8	2,3	1,5	3,3	1,0
F400	1,1	2,8	1,7	4,4	0,9
КАУ	1,3	4,4	2,6	4,5	2,3
Час досягнення $\gamma = 75 \%$ , год					
АА	2,3	6,8	4,5	9,8	2,8
F400	3,2	8,4	5,0	13,1	2,7
КАУ	4,0	13,2	7,9	13,5	6,9
Час досягнення $\gamma = 90 \%$ , год					
АА	6,9	20,2	13,4	29,4	8,5
F400	9,7	25,2	15,1	39,4	8,2
КАУ	11,9	39,5	23,8	40,6	20,6

В адсорбційних апаратах з АВ ступінь відпрацювання сорбенту до моменту проскоку рідко перевищує 75 %. Чим швидше заповнюється доступний пористий простір, тим вища частка використаної ємності сорбенту і економічніший процес фільтраційного очищення. Насичення АВ до 90 % є результатом, який досягається в реальному процесі вкрай рідко за рахунок адекватного проектування та співпадіння термодинамічних параметрів стану системи з оптимальними. Досягнення половинного насичення АВ відбувається приблизно за 10 % часу, необхідного для встановлення рівноваги.

Експериментальні дані (див. табл. 3.4) дозволили встановити ряди кінетичної активності ФР при адсорбції активним вугіллям:

- КАУ: СТР > КОФ > ПР > НОР > ЛЕВ;
- F400: КОФ = СТР > ПР > НОР > ЛЕВ;
- АА: СТР > КОФ > ПР > НОР > ЛЕВ.

Дана закономірність співпадає з рядом зростання ліпофільності молекул адсорбтиву. Тобто, чим вища енергія взаємодії ФР з поверхнею сорбенту, тим довше встановлюється рівновага. Відносна швидкість відпрацювання сорбенту в цілому також корелює зі збільшенням максимально можливої площі проекції молекули ФР: СТР < КОФ < ПР < НОР < ЛЕВ (див. табл. 2.1).

Швидкість відпрацювання сорбційної ємності АВ для всіх розглянутих випадків адсорбції ФР зменшувалася в ряду: АА > F400 > КАУ. Це пов'язано з відмінностями пористої структури сорбентів: внутрішньопориста дифузія в більш широких порах АА протікає значно швидше, і швидкість адсорбції лімітується в основному зовнішньою дифузією молекул ФР у розчині. Зростання об'єму справжніх мікропор в гранично-адсорбційному об'ємі АВ (табл. 2.3) спостерігається в ряду: АА < F400 < КАУ. Таким чином, збільшення частки пористості за рахунок більших пор позитивно позначилося на швидкості відпрацювання ємності АВ в разі адсорбції досліджених ФВ.

Крім того, варто відмітити тенденції до зменшення швидкості адсорбції ФР з ростом їх вільної енергії адсорбції (див. табл. 3.2). Для одного і того ж сорбенту величини зменшення енергії Гіббса для вивчених ФР мають дуже близькі значення,  $\Delta G_0$ : 36,4 кДж/моль  $\pm$  4%, 35,6 кДж/моль  $\pm$  4%, 32,8 кДж/моль  $\pm$  8% відповідно для КАУ, F400 та АА. Таким чином, середня енергія адсорбції ФР на АВ збільшується в ряду: АА < F400 < КАУ, тобто змінюється антибатно зростанню кінетичної активності сорбенту.

При дослідженні кінетики адсорбції ФР фіксували зміну показників рН та загального вмісту розчинених речовин (РР) у розчині. У цілому значення рН розчину (рис. 3.6) зменшувались в наступному ряду ФР: НОР > СТР > КОФ > ПР > ЛЕВ. При адсорбції на АА загальні значення рН виявилися дещо вищими, ніж при адсорбції на КАУ та F400.

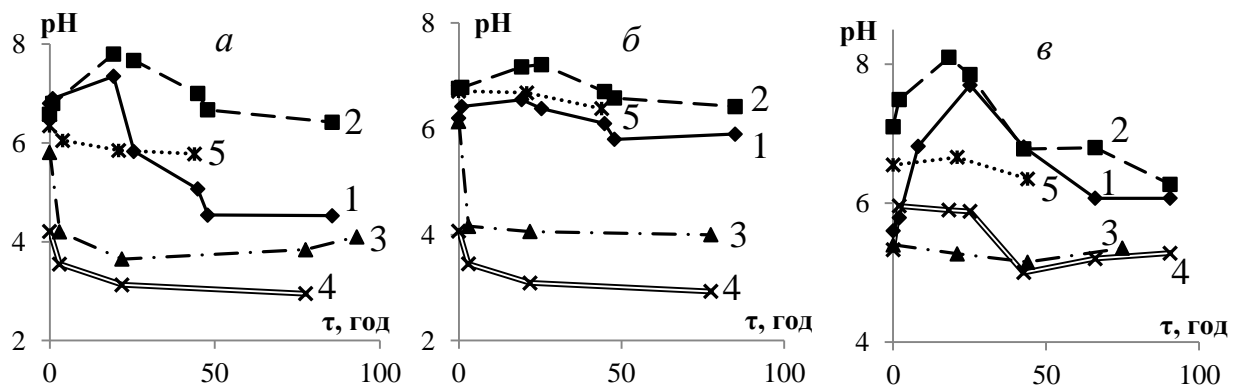


Рисунок 3.6 – Кінетика зміни рН при адсорбції стрептоциду (1), норсульфазолу (2), прокаїну (3), левамизолу (4) та кофеїну (5) на сорбентах F400 (а), КАУ (б) та АА (в)

На початку процесу при заповненні мікропористого сорбційного простору спостерігалась різка зміна значення рН, зумовлена впливом двох факторів. По-перше, відбувалось вичерпання СО<sub>2</sub> зерен сорбенту, що зміщувало значення рН в бік ТНЗ сорбенту. По-друге, стрімке вилучення молекул ФР з розчину за рахунок адсорбції у мікропористому просторі АВ викликало зміну рН розчину залежно від хімічної природи адсорбату. У розчинах норсульфазолу та стрептоциду значення рН зростало, левамизолу та прокаїну – зменшувалось. Адсорбція кофеїну несуттєво впливала на рН.

Зміна рН розчину наприкінці дослідження кінетики адсорбції, вочевидь, відбувалась за рахунок поглинання вуглекислого газу з повітря.

На рисунку 3.7 наведено кінетику зміни вмісту РР.

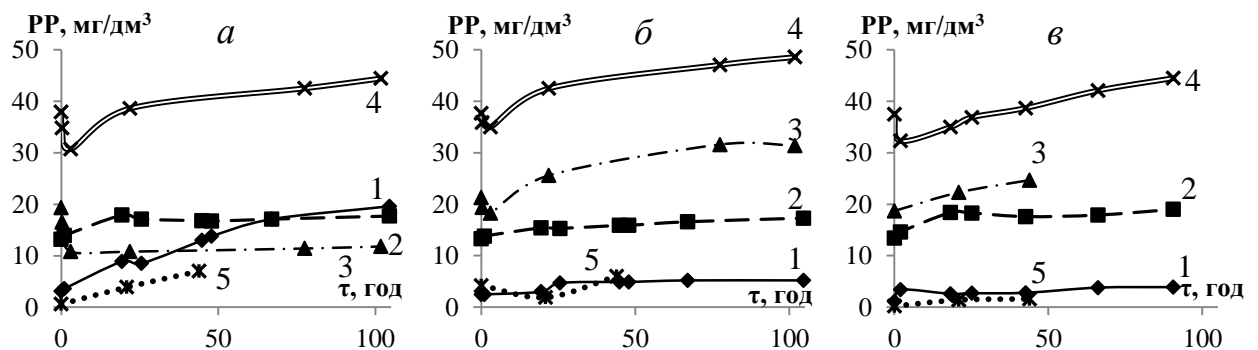


Рисунок 3.7 – Криві зміни РР в кінетиці адсорбції стрептоциду (1), норсульфазолу (2), прокаїну (3), левамизолу (4) та кофеїну (5) на сорбентах F400 (а), КАУ (б) та АА (в)

Початкове значення показника РР залежить від розчинності ФР та ступеня іонізації їх молекул. Найменшими значеннями ЗРР характеризуються стрептоцид та кофеїн, середніми – прокаїн та норсульфазол, високими – левамизол. Ця закономірність цілком співпадає з рядом адсорбційної активності ФР у рівноважних умовах (див. п.р. 3.1).

При заповненні мікропористого простору сорбентів (у перші години після початку адсорбції) відбувався стрімкий скачок вмісту РР, як правило, в бік зменшення значень. Ця закономірність чітко виражена при адсорбції левамизолу на усіх сорбентах (див. рис. 3.7). Після цього до досягнення рівноваги спостерігали поступове зростання вмісту ЗРР, вірогідно, за рахунок поглинання речовин з повітря.

#### 3.4 Моделювання нерівноважної адсорбції ФР

Одним з дієвих способів визначення необхідного часу контакту при видаленні ФР в нерухомому шарі АВ або БіоАВ, є моделювання експериментальної кінетики адсорбції в гідродинамічних умовах ламінарного потоку рідини. У таких умовах тривала ефективність глибокого очищення води від органічних сполук буде забезпечуватися, як правило, за рахунок зовнішньодифузійного масообміну, тобто, коли вся речовина, що підводиться до поверхні АВ, миттєво поглинається зерном сорбенту.

У табл. 3.5 внесено значення коефіцієнтів масообміну, розраховані за зовнішньодифузійною кінетичною моделлю для досліджених систем.

Таблиця 3.5 – Коефіцієнти масообміну адсорбції ФР на АВ

Сорбент	СТР	КОФ	ПР	НОР	ЛЕВ
Коефіцієнти зовнішнього масообміну $\beta_{\text{зовн.}}$ , год <sup>-1</sup>					
КАУ	0,58	0,50	0,32	0,31	0,26
F400	0,62	0,65	0,36	0,41	0,28
АА	0,64	0,60	0,40	0,39	0,28
Коефіцієнти масообміну (завершення насичення АВ), $\beta_{\text{внут.}}$ , год <sup>-1</sup>					
КАУ	0,011	0,011	0,005	0,006	0,005
F400	0,017	0,018	0,007	0,007	0,004
АА	0,020	0,016	0,011	0,008	0,006

Коефіцієнти зовнішньої дифузії  $\beta_{\text{зовн.}}$  дозволяють задовільно описати експериментальні кінетичні криві до ступеня відпрацювання АВ  $\gamma = 0,5 \div 0,6$ . Половинне відпрацювання АВ здійснюється впродовж  $<10\%$  часу, необхідного для досягнення рівноваги.

Левамізол у всіх системах проявив нижчу швидкість зовнішнього масообміну порівняно з прокаїном, хоча характеризується більшим значенням коефіцієнта дифузії. Можливо, молекула левамізолу гідратована або здатна до агрегації більшою мірою, ніж прокаїну, тому фактично при зовнішньому перенесенні левамізолу здійснюється переміщення більшого агрегату, ніж при дифузії прокаїну.

Математичні моделі, базуючись на понятті найбільш повільної стадії, що лімітує загальну швидкість масопереносу, спрощують процес адсорбції. Загалом, масообмін між потоком води і зернами АВ визначається опором масопереносу як у зовнішній дифузійній плівці, так і всередині гранули сорбенту. Складність визначення лімітуючої стадії обумовлена тим, що при наближенні адсорбції до рівноваги співвідношення між швидкостями зовнішньо- та внутрішньодифузійного масопереносу змінюється. Як показують експерименти, більшу частину часу процес насичення сорбенту ФР протікає в так званій змішанодифузійній області, на яку впливають зовнішній і внутрішній масоперенос. Так, у нашому випадку спочатку процес адсорбції ФР на АВ цілком задовільно описується зовнішньодифузійною моделлю. Після досягнення ступеня насичення вугілля  $\gamma = 0,45 \div 0,5$  внутрішній опір масопереносу набуває помітного впливу на загальну швидкість адсорбції. Фактично завершення відпрацювання зерна АВ обумовлено особливостями внутрішнього масопереносу. Міграція молекул ФР вглиб зерна після заповнення кінетично вигідних пор зовнішньої зони зерна АВ є вкрай повільним процесом, особливо, якщо система характеризується високою енергією адсорбції (див. табл. 3.2).

Чим вища енергія адсорбції речовини на АВ, тим повільніше йде заповнення внутрішніх пор зерна. Очевидно, що кінетичний процес на

стадіях відпрацювання сорбенту  $\gamma \geq 0,85$  в основному визначається опором внутрішньому масопереносу і може розглядатися як такий, що протікає в умовно внутрішньодифузійній області.

Моделювання завершальних ділянок кінетичних кривих адсорбції ФР на АВ дозволяє визначити коефіцієнти масообміну, які можна інтерпретувати як коефіцієнти внутрішньої дифузії (див. табл. 3.5).

На їх підставі за формулою Глюкафа [76] було розраховано коефіцієнти поверхневої дифузії  $D_S$ :

$$D_S = \frac{\beta_{\text{внут.}} r^2}{15}, \quad (3.5)$$

Діапазон значень коефіцієнтів поверхневої дифузії для адсорбції ФР на АВ склав  $(2,3 \div 9,2) \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ .

Експериментальні дані часто задовільно апроксимують кінетичними моделями без детального розгляду механізму адсорбції [78]. Авторами [138] було запропоновано алгоритм вибору математичних моделей для опису кінетики процесу, який базується на визначенні ключового механізму адсорбції і дозволяє встановити лімітуючу стадію.

Дифузійні моделі Бойда і Морріса-Вебера використовують для первинного розмежування внутрішньо- і зовнішньодифузійного лімітування адсорбції. Лінеаризація даних у координатах дифузійної моделі Бойда –  $-\ln(1-F) - t$  з  $R^2 > 0,9$  (рис. 3.8а) може вказувати на зовнішньодифузійний механізм адсорбції.

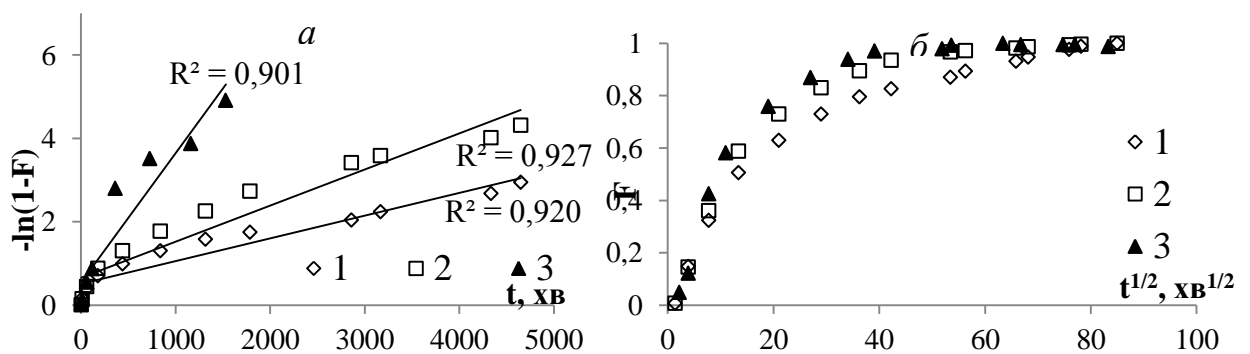


Рисунок 3.8 – Кінетика адсорбції на КАУ левамізолу (1), прокаїну (2) та стрептоциду (3) в координатах рівнянь Бойда (а) та Морріса-Вебера (б)



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 (рис. 3.8б) для адсорбції ФР на АВ нелінійні, що вказує на змішано-дифузійний механізм адсорбції, коли процес не може однозначно лімітуватися зовнішньою або внутрішньою дифузією.

За допомогою дифузійної моделі Бойда було розраховано ефективні коефіцієнти дифузії для досліджених випадків адсорбції ФР на АВ (табл. 3.6).

Таблиця 3.6 – Ефективні коефіцієнти дифузії ФР на АВ

Сорбент	СТР	НОР	ПР	ЛЕВ	КОФ
$D \cdot 10^{-7}, \text{см}^2/\text{с}$					
КАУ	60,7	38,1	42,3	29,4	75,2
F400	83,3	42,1	50,5	34,5	94,8
АА	116,7	47,4	66,2	39,7	126,1

Ефективні коефіцієнти дифузії зростають в ряду: ЛЕВ < НОР < ПР < СТР < КОФ. Отримана залежність не збігається зі зміною параметрів молекулярних мас і молярних об'ємів молекул ФР (табл. 2.1), проте задовільно корелює зі значеннями ліпофільності молекул  $\log D$ , що характеризують спорідненість у взаємодіях типу сорбат-сорбент.

Серед сорбентів коефіцієнти дифузії зростають в ряду: КАУ < F400 < АА, що відображає відмінності в пористій структурі сорбентів (див. табл. 2.2, 2.3). Згідно структурно-сорбційних даних, частка мезопор в пористій структурі сорбентів зростає в ряду: КАУ < F400 < АА, що спрощує дифузію молекул адсорбату вглиб зерна сорбенту.

Неоднозначність трактування експериментальних кінетичних даних за допомогою дифузійних моделей викликає необхідність пошуку інших, більш достовірних моделей. В цій якості було проаналізовано хемосорбційні кінетичні моделі псевдо-першого порядку Лагергрена, псевдо-другого порядку Хо і Маккея, експоненціальну модель Єловича. Для визначення

параметрів кінетичних моделей проводили екстраполяцію експериментальних даних в координатах їх лінійних рівнянь (рис. 3.9).

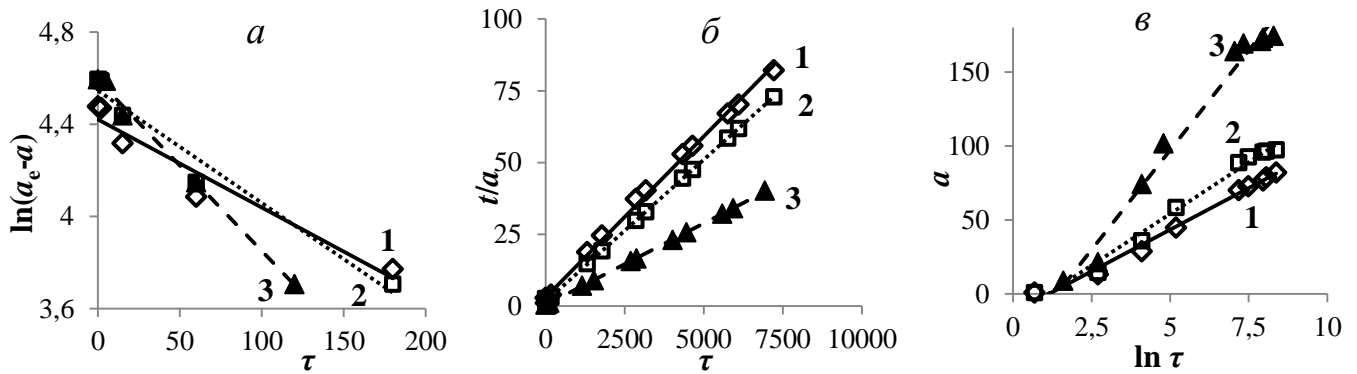


Рисунок 3.9 – Експериментальна кінетика адсорбції левамізолу (1), прокаїну (2) та стрептоциду (3) на КАУ в координатах моделей псевдо-першого порядку (а), псевдо-другого порядку (б) та моделі Єловича (в)

В основу моделі псевдо-першого порядку покладено поняття адсорбційної ємності сорбенту, на відміну від кінетичної моделі першого порядку, заснованої на концентрації адсорбтиву у розчині. Модель плівкової дифузії Бойда має аналогічний вигляд рівняння та адекватно описує адсорбцію на початкових етапах адсорбційного процесу, коли значний вплив на процес чинить явище плівкової дифузії.

Модель псевдо-другого порядку встановлює зв'язок між швидкістю адсорбції та квадратом адсорбційної ємності. Ця модель вперше була сформульована для опису кінетики хемосорбції двовалентних йонів, після чого набула широкого застосування. Дана модель дозволяє врахувати не тільки взаємодії сорбат-сорбент, а й міжмолекулярні взаємодії адсорбованих речовин, що і визначає високу адекватність моделі Хо і Маккея.

Експоненціальна модель Єловича використовується для опису кінетики адсорбції у гетерогенних системах з урахуванням адсорбційної ємності. Вона дозволяє оцінити внесок у кінетику вилучення речовини як процесів адсорбції, так і явища десорбції, що набуває значного впливу при наближенні до стану рівноваги.

Розраховані параметри хемосорбційних моделей наведено у табл. 3.7.

Таблиця 3.7 – Параметри хемосорбційних моделей адсорбції ФР на АВ

Параметр	Сорбент	СТР	НОР	ПР	ЛЕВ	КОФ
Модель псевдо-першого порядку Лагергрена						
$K_1$ , $\text{хв}^{-1}$	КАУ	0,0074	0,0039	0,0049	0,0038	0,0084
	F400	0,0107	0,0050	0,0054	0,0040	0,0119
	АА	0,0110	0,0061	0,0101	0,0054	0,0128
$R^2$	КАУ	0,993	0,953	0,978	0,946	0,998
	F400	0,996	0,967	0,969	0,910	0,999
	АА	0,953	0,958	0,975	0,920	0,997
Модель псевдо-другого порядку Хо і Маккея						
$K_2 \cdot 10^5$ , $\text{г}/(\text{мг} \cdot \text{хв})$	КАУ	7,2	1,9	6,3	4,1	6,1
	F400	11,0	2,9	10,3	4,1	14,9
	АА	13,4	5,7	11,8	7,2	15,3
$R^2$	КАУ	0,998	0,987	0,992	0,964	0,982
	F400	0,996	0,987	0,999	0,958	0,978
	АА	0,998	0,982	0,991	0,942	0,992
Модель Єловича						
$\alpha$ , $\text{мг}/(\text{г} \cdot \text{хв})$	КАУ	6,7	3,8	4,5	3,6	3,4
	F400	7,9	5,5	5,2	3,9	8,9
	АА	9,7	5,5	5,7	4,3	10,5
$\beta$ , $\text{г}/\text{мг}$	КАУ	0,037	0,034	0,072	0,089	0,051
	F400	0,039	0,033	0,076	0,084	0,056
	АА	0,075	0,053	0,076	0,100	0,055
$R^2$	КАУ	0,941	0,982	0,975	0,992	0,962
	F400	0,918	0,984	0,967	0,992	0,910
	АА	0,902	0,988	0,960	0,997	0,944

Одержані значення коефіцієнтів детермінації даних моделей досить високі ( $R^2 > 0,9$ ), що свідчить про можливість застосування хемосорбційних моделей для прогнозу кінетики адсорбції ФР на АВ. При цьому адсорбцію кофеїну найбільш точно описує модель псевдо-першого порядку Лагергрена, адсорбцію левамізолу – модель Єловича. Модель псевдо-другого порядку найбільш точно відображає досліджену адсорбцію ФР на АВ.

Значення констант швидкості адсорбції проаналізованих хемосорбційних моделей виявляють тенденцію до зростання в рядах ЛЕВ < НОР < ПР < СТР < КОФ і КАУ < F400 < АА. Константа десорбції Єловича  $\beta$  максимальна для випадків адсорбції левамізолу та прокаїну, що негативно

позначається на швидкості встановлення адсорбційної рівноваги в системі АВ–ФР.

Виходячи з проаналізованих кінетичних моделей, можна припустити механізм адсорбції ФР на АВ. Оскільки досліджувані сорбенти не піддавали спеціальному окисненню, вони характеризуються невисоким вмістом поверхневих груп (табл. 2.4). Хемосорбційні процеси з утворенням міцних ковалентних зв'язків між поверхневими групами і молекулами адсорбату відіграють певну роль у вилученні ФР, проте не можуть лімітувати швидкість адсорбції на таких АВ. У більшості випадків вплив поверхневих груп при адсорбції слабких органічних електролітів буде проявлятися при відносно невисоких ступенях заповнення адсорбційного простору ( $F \leq 0,2$ ) [77]. Крім того, слід мати на увазі, що сорбційні центри кислотної і основної природи на поверхні АВ при  $pH \approx 7$  іонізовані в незначній мірі. Тому основний механізм адсорбції ФР на АВ полягає в явищі фізичної адсорбції.

### 3.5 Вплив бензоату натрію на адсорбційне вилучення кофеїну

Однією з важливих проблем адсорбційного вилучення мікрозабруднювачів з води є конкуренція з іншими компонентами органічної природи при заповненні адсорбційного простору сорбентів. У склад ФП часто, крім ФАР, додатково входять барвники, підсолоджувачі, консерванти тощо. Селективність адсорбції ФР було протестовано на препараті кофеїн-бензоат натрію (КБ), який містить 40 % кофеїну та 60 % бензоату натрію. Концентрації кофеїну та бензоату натрію в розчині визначали спектрофотометрично за п. 2.2. Отримані дані аналізували методом Фірордта [144] з максимумами поглинання кофеїну при 272 нм та бензоату натрію при 223 нм.

Дослідження рівноважної ізотермічної адсорбції КБ на сорбентах F400, K835, КАУ, АА та 972П виконано згідно п. 2.4.1. Результати представлено у вигляді залежності  $a_p - C_p$  (рис. 3.10а).

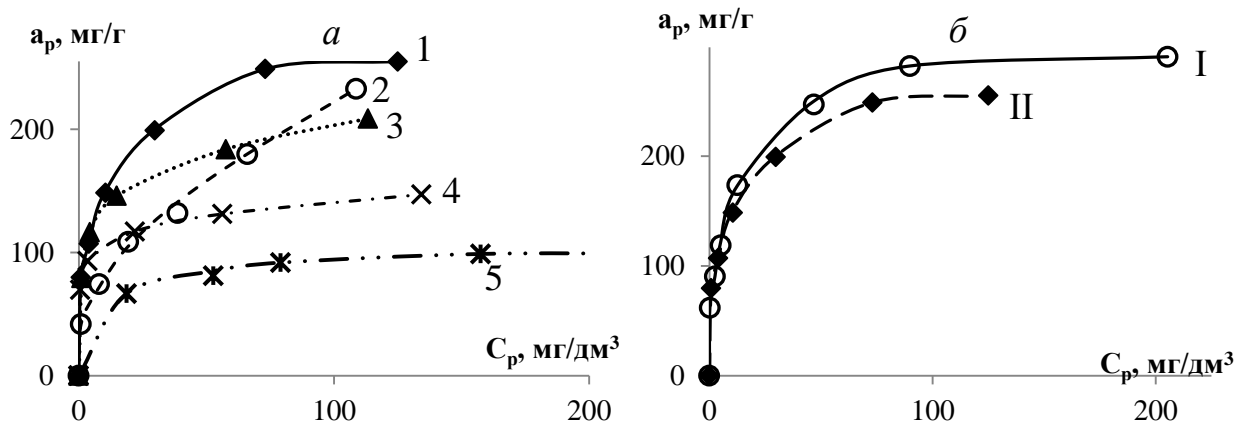


Рисунок 3.10 – Експериментальні ізотерми адсорбції кофеїну за наявності бензоату натрію (а) на сорбентах F400 (1), K835 (2), КАУ (3), АА (4) та 972П (5); порівняння рівноважної адсорбції кофеїну (I) та кофеїну за наявності бензоату натрію (II) на сорбенті F400 (б)

Послідовність зростання адсорбційної ємності сорбентів для кофеїну за наявності бензоату натрію зберігається тією ж самою, що й для адсорбції кофеїну: F400 > K835 > КАУ > АА > 972П.

Адсорбційна ємність досліджуваних сорбентів по відношенню до кофеїну у присутності бензоату натрію дещо зменшується порівняно з кофеїном (рис. 3.10б) внаслідок конкуренції молекул кофеїну та бензоату натрію при заповненні адсорбційного простору.

Для оцінки селективності сорбентів по відношенню до кофеїну було розраховано зміну енергії адсорбції Гіббса окремо для кофеїну та бензоату натрію у двокомпонентному розчині (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – Зміна вільної енергії адсорбції Гіббса кофеїну та бензоату натрію при адсорбції КБ на АВ

ФР \ АВ	F400	K835	КАУ	АА	972П
$-\Delta G_a^\circ$ , кДж/моль					
КОФ	36,4	27,6	34,9	44,4	27,6
БЕНЗ	22,4	20,1	20,1	23,4	17,9

Встановлено, що енергія адсорбції бензоату натрію на всіх АВ виявилась значно меншою, ніж кофеїну, що свідчить про селективність адсорбції кофеїну.

Енергія адсорбції Гіббса кофеїну на К835 виявилась такою ж, як і на мезопористому сорбенті 972П. Це зумовлено особливостями його пористої структури: він характеризується високим вмістом мікропор, проте незначним вмістом супермікропор та перехідних мезопор. У водному розчині кофеїн утворює асоціати з іонами бензоату натрію, тому при адсорбції КБ відбувається поглинання більшого агрегату молекул. Навпаки, сорбент АА характеризується високим вмістом супермікропор та перехідних мезопор (розміром близько 1,5 нм), тому при адсорбції кофеїну із розчину КБ проявив вищу спорідненість та адсорбційну активність.

Дослідження кінетики адсорбції було виконано за п. 2.4.3. Результати експерименту представлено у вигляді залежності абсолютної та відносної адсорбції кофеїну за наявності бензоату натрію на F400, КАУ та АА від часу (рис. 3.11).

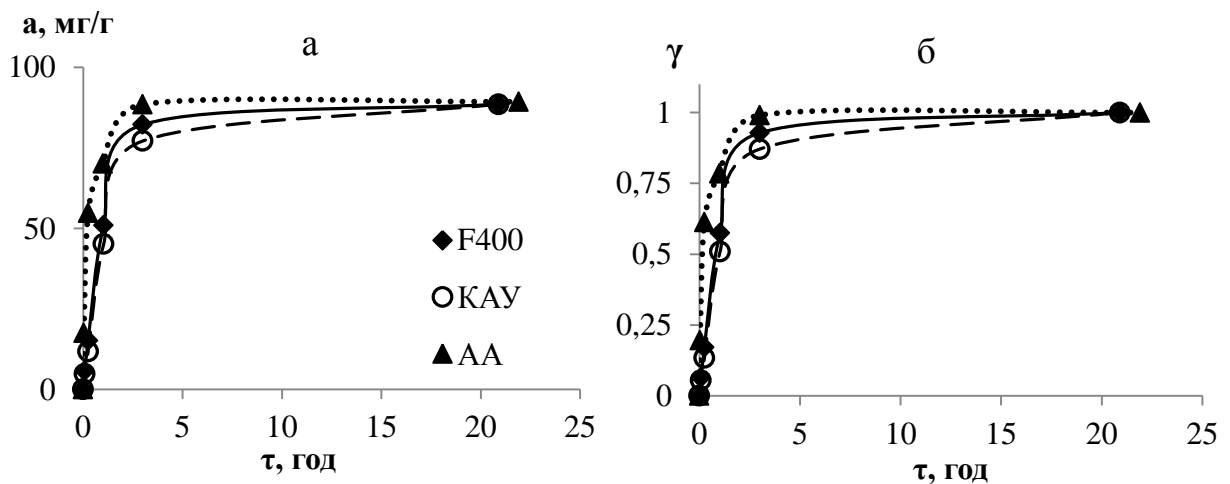


Рисунок 3.11 – Абсолютна (а) та відносна (а) адсорбція кофеїну за наявності бензоату натрію на F400, КАУ та АА

За даними кінетичного аналізу було розраховано час заповнення 50, 75 та 90 % пористого простору сорбентів при адсорбції кофеїну з КБ (табл. 3.9).

Таблиця 3.9 – Час наближення адсорбції КОФ до рівноваги, год

ФР \ АВ	КОФ(КБ)	КОФ	КОФ(КБ)	КОФ	КОФ(КБ)	КОФ
	$\gamma = 50\%$		$\gamma = 75\%$		$\gamma = 90\%$	
F400	1,0	0,9	2,9	2,7	8,8	8,2
КАУ	1,5	2,3	3,9	6,9	11,7	20,6
АА	0,2	1,0	0,5	2,8	1,5	8,5

АА показав найменший час заповнення адсорбційного простору при адсорбції кофеїну за наявності бензоату натрію за рахунок високої частки мезопор у пористій структурі. При адсорбції КБ на КАУ та АА наявність бензоату натрію збільшує швидкість досягнення адсорбційної рівноваги, у випадку F400 – дещо зменшує. Як було зазначено вище, переважно мезопориста структура АА краще підходить для адсорбції агрегатів кофеїн-бензоату натрію. Серед мікропористих АВ КАУ володіє слабко-кислотним зарядом поверхні, а F400 – слабко-лужним (табл. 2.3), чим і пояснюються відмінності у адсорбції КБ.

Висновки до розділу 3:

1. Всі досліджені ФР проявляють значну адсорбційну активність на сорбентах з різною пористою структурою, про що свідчать значення зміни вільної енергії адсорбції в діапазоні 31-35 кДж/моль (розкид значень  $-\Delta G_a^\circ$  складає не більше 15 %).

2. Оцінено адекватність опису рівноважної адсорбції ФР на АВ з використанням моделей Ленгмюра, Фрейндліха, БЕТ, Дубініна-Радушкевича та Редліха-Петерсона. Показано, що моделі Фрейндліха та Редліха-Петерсона найбільш точно описують експериментальні дані ( $R^2 > 0,95$ ), але константи моделі Редліха-Петерсона дозволяють лише спрогнозувати значення адсорбції у заданому інтервалі рівноважних концентрацій.

3. 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.

4. Оцінено адекватність застосування дифузійних та хемосорбційних моделей для опису кінетики адсорбції ФР на АВ. Дифузійні моделі Бойда, Морріса-Вебера та зовнішньодифузійна модель задовільно описують лише початкову ділянку (до  $F = 0,4-0,6$ ) кінетичної кривої. Для прогнозування кінетики адсорбції ФР на АВ оцінено адекватність застосування хемосорбційних моделей псевдо-першого, псевдо-другого порядку та моделі Єловича. Встановлено, що найбільш достовірно відтворює експериментальні дані модель псевдо-другого порядку Хо і Маккея ( $R^2 > 0,95$ ).

5. Досліджено селективність адсорбції ФР на АВ на прикладі препарату кофеїн-бензоату натрію: наявність бензоату натрію зменшує адсорбційну ємність АВ по відношенню до кофеїну в середньому на 5-15 %, проте в цілому збільшує швидкість досягнення рівноваги. Енергія адсорбції Гіббса для кофеїну на F400, КАУ та АА із водного розчину КБ значно вища, ніж для бензоату натрію, що вказує на вибірковість адсорбції кофеїну.



## РОЗДІЛ 4

### БІОДЕСТРУКЦІЯ ФАРМАЦЕВТИЧНИХ РЕЧОВИН В ОБ'ЄМІ РОЗЧИНУ

Біодеструкція фармацевтичних речовин дрібними гідробіонтами відбувається у процесі самоочищення природних водних об'єктів. При цьому крім позитивного ефекту вилучення мікрозабруднювачів зафіксовано низку негативних наслідків впливу ФР (див. п. 1.1.4). Тому перспективним є використання природних водних мікроорганізмів у закритих системах водоочищення, що попереджають потрапляння біоти у природне середовище, наприклад, шляхом застосування біомембрани.

Деструктивна активність мікроорганізмів може бути підвищена за рахунок пристосування мікроорганізмів до споживання молекул забруднювача в якості джерела вуглецю протягом певного адаптаційного періоду. Присутність активного вугілля підвищує стійкість мікробіальних спільнот до впливу високих концентрацій ФР та покращує якість очищеної води.

#### 4.1 Оцінка придатності ФР до біодеструкції активним мулом

Термін адаптаційного періоду, впродовж якого створюються сприятливі умови для розвитку мікроорганізмів, залежить від здатності ФР до біодеградації. Кофеїн та прокаїн характеризуються високими коефіцієнтами біодеградації, а стрептоцид та норсульфазол, як антимікробні препарати, не проявляють такої схильності. Левамизол, за результатами прогнозу властивостей молекули [145] не піддається біодеградації, проте за певних умов можлива його трансформація [146] з подальшою біодеструкцією дериватів.

Закономірності зміни концентрації ФР у розчинах під час адаптації біомаси за п. 2.5.1 наведено на рис. 4.1.

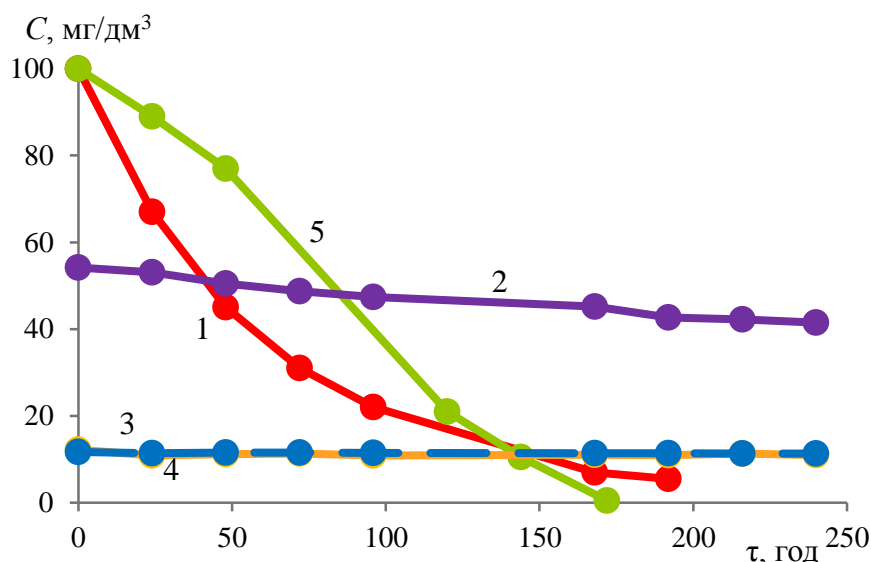


Рисунок 4.1 – Зміни концентрацій кофеїну (1), левамізолу (2), стрептоциду (3), норсульфазолу (4) та прокаїну (5) у розчині при адаптації біомаси активного мулу

У результаті дослідження адаптаційних можливостей біомаси встановлено високу деструктивну активність мікроорганізмів у випадках деструкції кофеїну та прокаїну. Шляхи біотрансформації кофеїну активним мулом у комунальних стічних водах, а також спеціальними штамми мікроорганізмів було вивчено декількома дослідниками [147, 148]. У цілому біодеградація призводить до проміжного утворення метилксантинів (теоброміну, ксантину) та сечових кислот, як кінцевих продуктів деструкції. Деструкція прокаїну відбувається шляхом гідролізу до *n*-амінобензойної кислоти та диетиламіноетанолу [149]. Вочевидь, *n*-амінобензойна кислота піддається подальшій деструкції, оскільки в УФ-спектрі відсутній її пік поглинання [150].

Зафіксована біотрансформація левамізолу відбувається значно повільніше, що пояснюється його хімічною природою. За умови наближення рН розчину до 7 відбувається часткова трансформація левамізолу з розривом тіазольного циклу, що призводить до утворення 3-(2-меркаптоетил)-5-феніл-імідазолідін-2-ону (та двох інших продуктів у меншій концентрації) [151]. Одним з можливих шляхів біотрансформації дериватів є відщеплення

меркаптогрупи сіркобактеріями та окиснення утвореного субпродукту іншими мікроорганізмами. Втім, повної біодеградації левамізолу не відбувається, оскільки високі значення екстинкції свідчать про наявність ароматичних фрагментів у продуктах деградації.

Для стрептоциду та норсульфазолу встановлено неспроможність біомаси активного мулу до їх деструкції при концентраціях у розчині  $10 \text{ мг/дм}^3$ . Незначні коливання концентрації сульфаніламідів пояснюються адсорбцією-десорбцією молекул на частинках активного мулу. Однак, наявність стрептоциду та норсульфазолу у концентрації  $10 \text{ мг/дм}^3$  не заважає біодеструкції сахарози у розчині, що відбивається у різкому зниженні рН розчину, збільшенні мутності, концентрації завислих часток (ЗЧ) та загального вмісту розчинених речовин (РР).

Наявність консерванту бензоату натрію не заважає вилученню кофеїну при біодеструкції КБ активним мулом, натомість відбувається супутнє біорозкладання бензоату натрію мікроорганізмами (рис. 4.2).

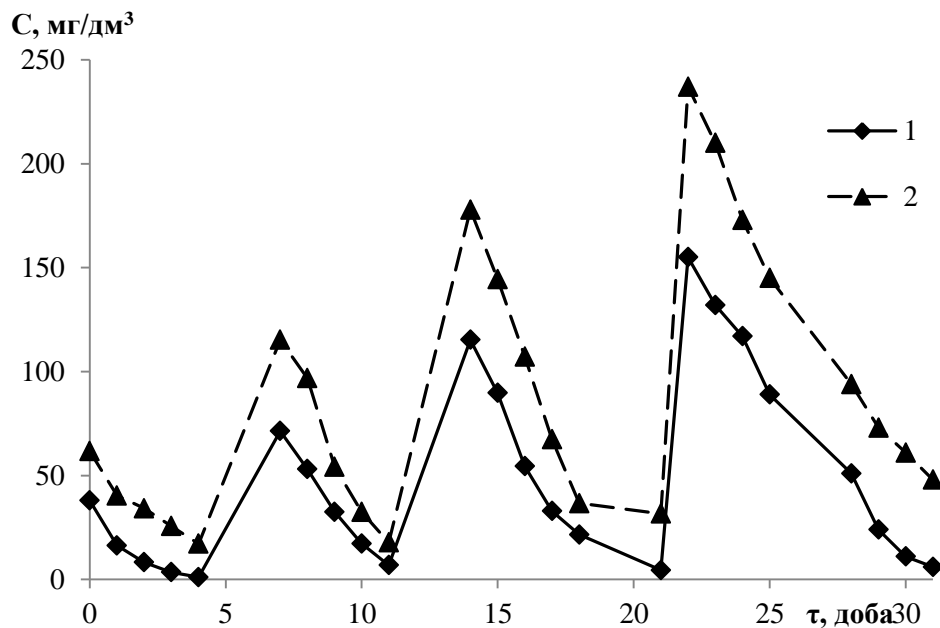


Рисунок 4.2 – Зміна концентрації кофеїну (1) та бензоату натрію (2) при адаптації активного мулу до розчину КБ

При цьому, за спектрофотометричними даними, відбувається майже повне вилучення кофеїну (>95 %) та часткове – бензоату натрію (>70 %).

Ймовірно, такий результат обумовлений утворенням гетероциклічних дериватів у результаті біодеструкції кофеїну, які екранують реальну концентрацію бензоату натрію у розчині.

Впродовж адаптаційного періоду фіксували зміну характеристик розчину: рН, мутності, концентрації ЗЧ та РР. Для всіх досліджених випадків спостерігалось зниження рН розчину з часом внаслідок біодеструкції сахарози як поживного компоненту розчину. Додаванням 0,1 М розчину NaOH проводили корекцію рН розчину, підтримуючи його значення в межах  $7 \pm 1$ . Вміст РР в усіх досліджених випадках закономірно зростає за рахунок накопичення продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. Стан біомаси контролювали за зміною мутності розчину та концентрації завислих суспендованих часток (див. рис. 4.3).

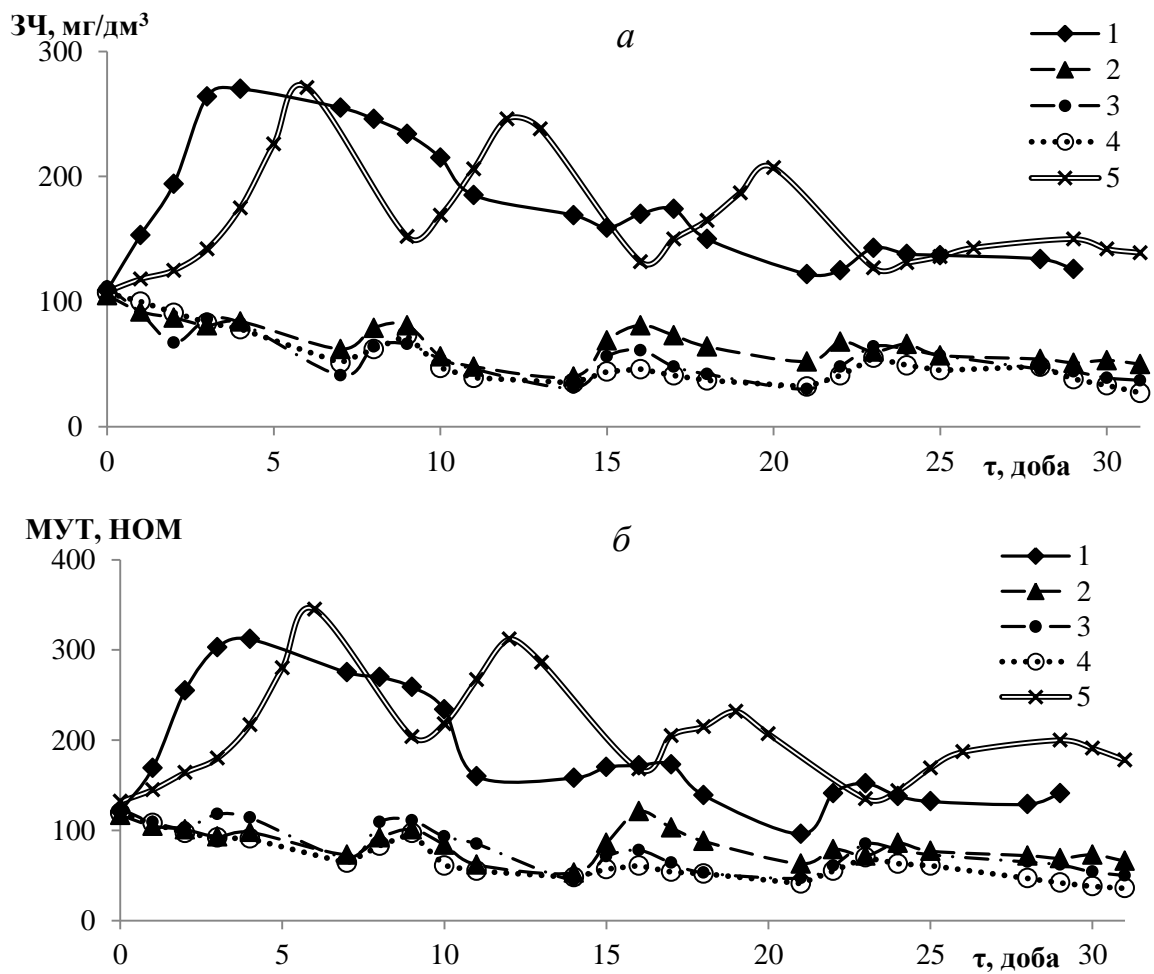


Рисунок 4.3 – Зміна ЗЧ (а) та мутності (б) розчину при адаптації біомаси до деструкції кофеїну (1), левамизолу (2), стрептоциду (3), норсульфазолу (4) та прокаїну (5)

Згідно зі значеннями показників ЗЧ та мутності розчину, найбільш активно ріст біомаси відбувався у розчинах прокаїну та кофеїну. Додавання сахарози у реактор викликало тимчасовий ріст біомаси в усіх досліджених випадках. Оскільки деструкції сульфаніламідів не було зафіксовано, їх початкову концентрацію у розчині не підвищували та продовжували додавати сахарозу до кінця експерименту. За наявності у розчині лише ФР в якості джерела вуглецю (21-32 доба) інтенсивність росту біомаси у розчинах прокаїну, кофеїну та левамізолу знижувалась. При залишкових концентраціях ФР у розчині спостерігали зниження мутності розчину та ЗЧ внаслідок саморегуляції чисельності мікроорганізмів-деструкторів через нестачу субстрату.

Для адаптованої до біодеструкції левамізолу та прокаїну біомаси було проведено мікробіологічний висів у чашках Петрі на щільних середовищах МПА та Сабуро з подальшим культивуванням у термостаті в належних умовах (п. 2.5.1). Фотографії вирощених колоній представлено на рис. 4.4.

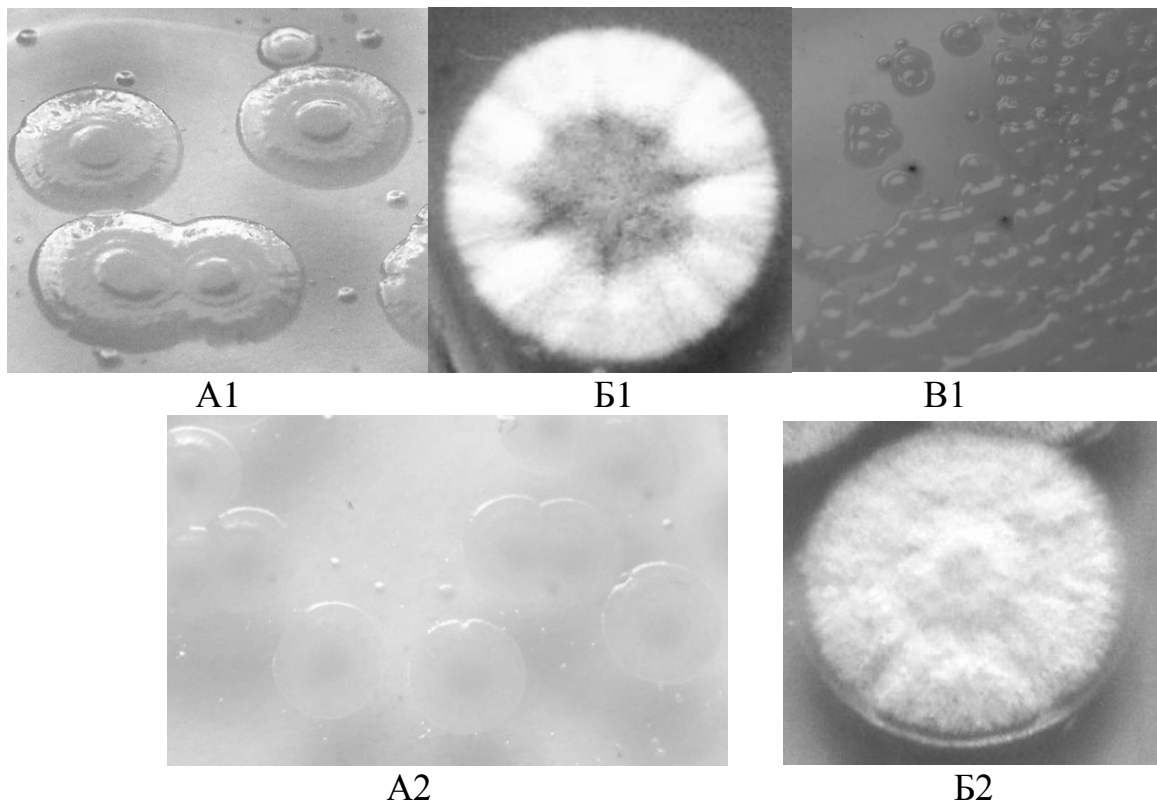


Рисунок 4.4 – Колонії адаптованих до деструкції прокаїну (1) та левамізолу (2) мікроорганізмів, культивовані на щільних середовищах МПА (А), Сабуро (Б) та Чапека (В)

Морфологічний опис фенотипу поверхневих колоній мікроорганізмів відповідно до загальної класифікації [119] наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1 – Морфологічна характеристика поверхневих колоній

Характеристика	МПА (ПР)	МПА (ЛЕВ)	Сабуро (ПР)	Сабуро (ЛЕВ)	Чапека (ПР)
Форма	округла, випукла до середини	округла	округла, з фестончастим краєм	ризоїдна, концентрична, випукла до середини	округла, з валом по краю
Діаметр, мм	3–5	1–4	10–15	15–18	точкова, <1
Поверхня	гладка	гладка	складчаста	шорохувата, радіально розкреслена	гладка
Профіль	опуклий	опуклий	бугристий	бугристий	краплевидний
Блиск та прозорість	матова, напівпрозора	матова, напівпрозора	матова, непрозора	матова, непрозора	матова, непрозора
Колір	жовтуватий	блідожовтий	синьо-білий	білий	б/к та жовтий
Край	рівний	рівний	хвилястий	ворсинчастий	гладкий

Встановлено, що адаптована до прокаїну біомаса є аеробним консорціумом мікроорганізмів-біодеструкторів, в якому, імовірно, бактерії здійснюють первинний гідроліз прокаїну, а гриби в якості субстрату використовують продукти їх життєдіяльності.

Адапована до біодеструкції левамізолу біомаса має інший видовий склад мікроорганізмів, що видно за специфічними ознаками колоній.

Таким чином, використання змішаних культур мікроорганізмів активного мулу дозволяє отримати переваги при вилученні різних ФР та їх дериватів внаслідок активного розмноження саме того виду мікроорганізмів, які здатні на даний момент споживати наявні у розчині речовини, тоді як при зміні складу розчину буде змінюватись співвідношення окремих видів біодеструкторів.

#### 4.2 Кінетика біодеструкції прокаїну

Серед ФР для дослідження кінетики їх біодеструкції було обрано прокаїн, як речовину, яка може виступати в якості фактора росту мікробної біомаси, активно розкладається мікроорганізмами та вплив якої на навколишнє середовище, на нашу думку, вивчений недостатньо.

Встановлено, що ступінь деструкції прокаїну адаптованою біомасою продовж 42 год. (рис. 4.5) для всіх досліджених вихідних концентрацій склав не менше 99,7 %. При вихідній концентрації  $55 \text{ мг/дм}^3$  процес завершується менше, ніж за 30 год. У цілому закономірності біорозкладання прокаїну виявилися ідентичними для розглянутого діапазону концентрацій.

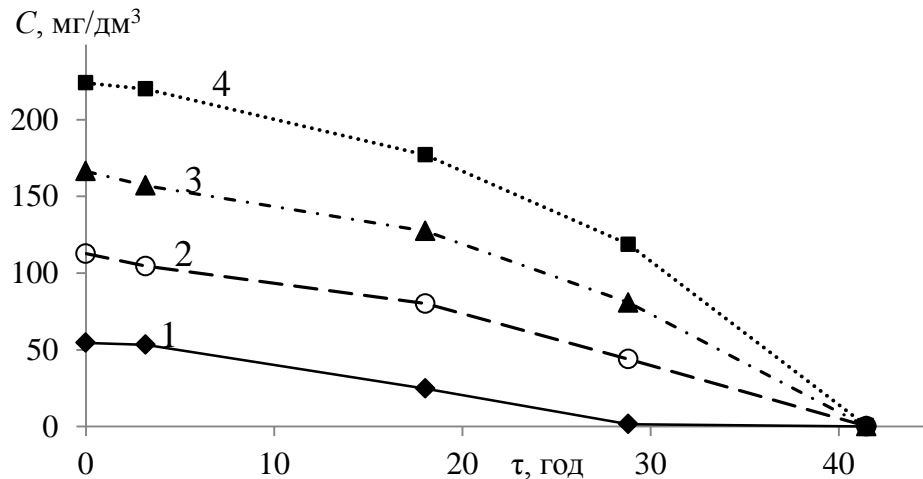


Рисунок 4.5 – Кінетика біодеструкції прокаїну адаптованою біомасою при початковій концентрації прокаїну у розчині,  $\text{мг/дм}^3$ : 55 (1), 110 (2), 165 (3) та 220 (4)

Таким чином, в обмеженому об'ємі розчину процес біодеструкції прокаїну адаптованою біомасою виявився високоефективним.

У результаті аналізу експериментальних даних кінетики біодеструкції прокаїну за допомогою кінетичного рівняння першого порядку (див. п. 2.8.5) було розраховано константи швидкості біодеструкції (табл. 4.2). Чим нижча початкова концентрація розчину, тим більше значення має прискорення деструкції, тобто, з часом швидкість вилучення прокаїну суттєво зростає.

Таблиця 4.2 – Константи швидкості біодеструкції прокаїну адаптованою біомасою

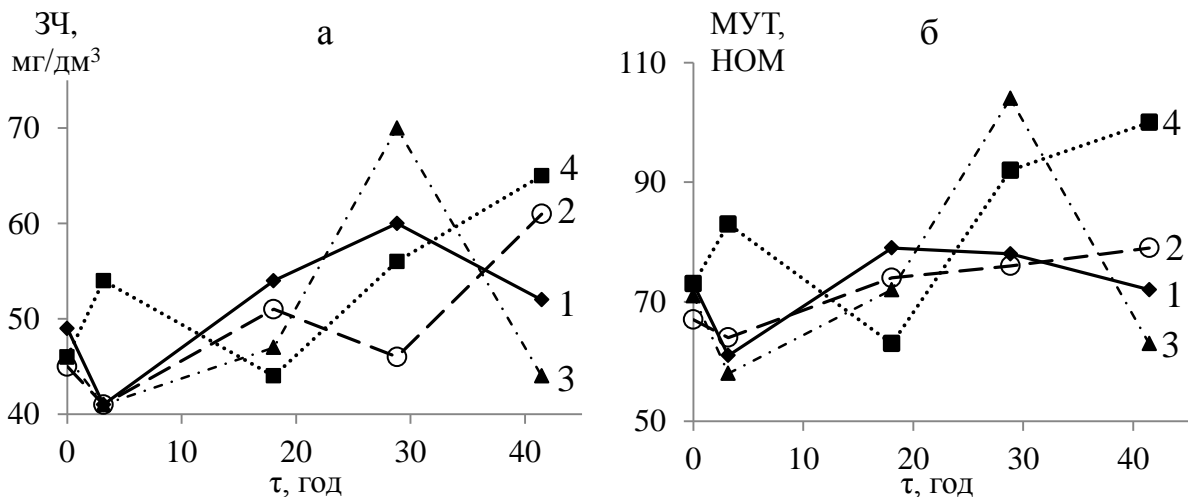
Параметр	Початкова концентрація розчину $C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>			
	55	110	165	220
$a_{\text{bio}}$ , год <sup>-2</sup>	0,0057	0,0011	0,0008	0,0008
$b_{\text{bio}}$ , год <sup>-1</sup>	0,0220	0,1459	0,0123	0,0094
$k_{\text{bio}1/2}$ , год <sup>-1</sup>	0,089	0,151	0,035	0,035

Примітка.  $b_{\text{bio}}$  та  $a_{\text{bio}}$  – швидкість та прискорення біодеструкції,  $k_{\text{bio}1/2}$  – константа швидкості біодеструкції прокаїну в момент видалення половини його вихідної концентрації.

При цьому максимальну початкову швидкість біодеструкції зафіксовано для концентрації прокаїну 110 мг/дм<sup>3</sup>. Загалом, ця початкова концентрація виявилася найближчою до 0,1 г/дм<sup>3</sup>, до якої і було адаптовано біомасу активного мулу.

Для адекватного порівняння констант швидкості біодеструкції використовували їх значення в момент розкладання половини від вихідної кількості прокаїну. Найбільша константа швидкості напіврозкладання прокаїну відповідає вихідній концентрації 110 мг/дм<sup>3</sup>. При більшій початковій концентрації субстрату активність біомаси інгібується його надлишком, а при меншій – нестачею.

Паралельно з біодеструкцією прокаїну були вивчені умови протікання даного процесу і зафіксовано коливання характеристик розчину (рис. 4.6).





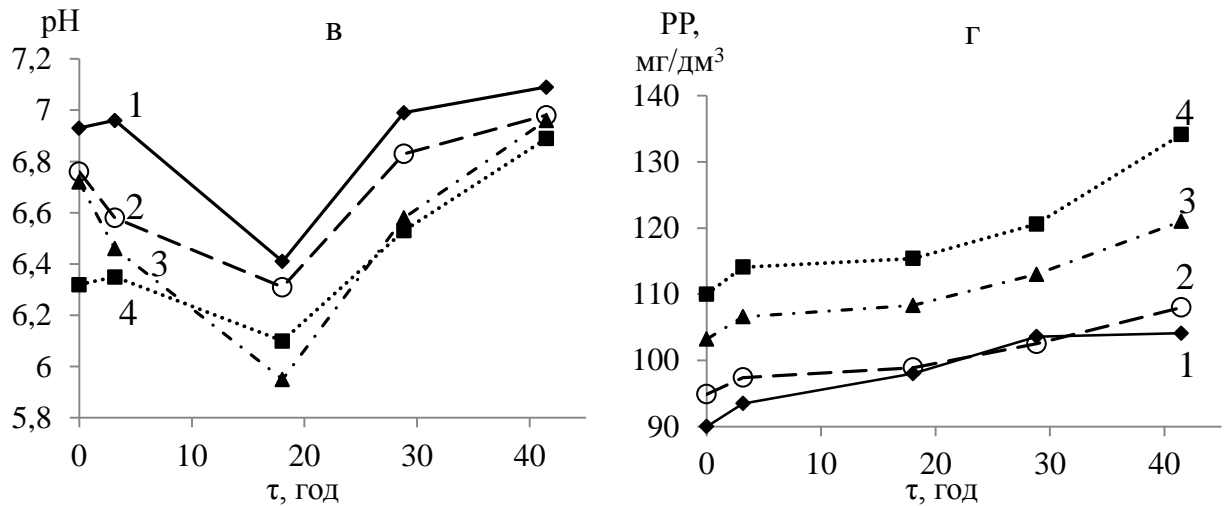


Рисунок 4.6 – Зміна показників вмісту ЗЧ (а), мутності (б), рН (в) та РР (г) у розчині в кінетиці біодеструкції прокаїну при  $C_0$ , мг/дм<sup>3</sup>: 55 (1), 110 (2), 165 (3) та 220 (4)

За зміною показників ЗЧ та мутності розчину встановлено, що при підвищенні початкової концентрації прокаїну відбувається прискорення росту біомаси. Однак висока концентрація субстрату (220 мг/дм<sup>3</sup>) пригнічує розвиток мікрофлори на початку експерименту, тому максимум приросту біомаси досягається пізніше.

Значення рН (рис. 4.6 в) розчинів прокаїну до середини процесу деструкції (18 год.) знижуються на 0,4 – 0,8, а після – зростають на 0,7–1,0. Для загального вмісту РР (рис. 4.6 г) характерне закономірне зростання з часом, пропорційно кількості розкладеного прокаїну. Різке зростання концентрації РР (крива 4, 30-40 год.) може служити непрямою ознакою збільшення деструктивної активності біомаси, сталість концентрації РР (крива 1, 30-40 год.) – її зменшення.

Адаптовану біомасу в кінетиці біодеструкції характеризували за вмістом розчиненого кисню, розчиненого білку та активністю мембранної АТФ-ази мікроорганізмів (рис. 4.7). Підвищення початкової концентрації субстрату та активний приріст біомаси в цілому призводять до зниження вмісту кисню в результаті життєдіяльності мікроорганізмів у межах 7,4–5,5 мг/дм<sup>3</sup>.

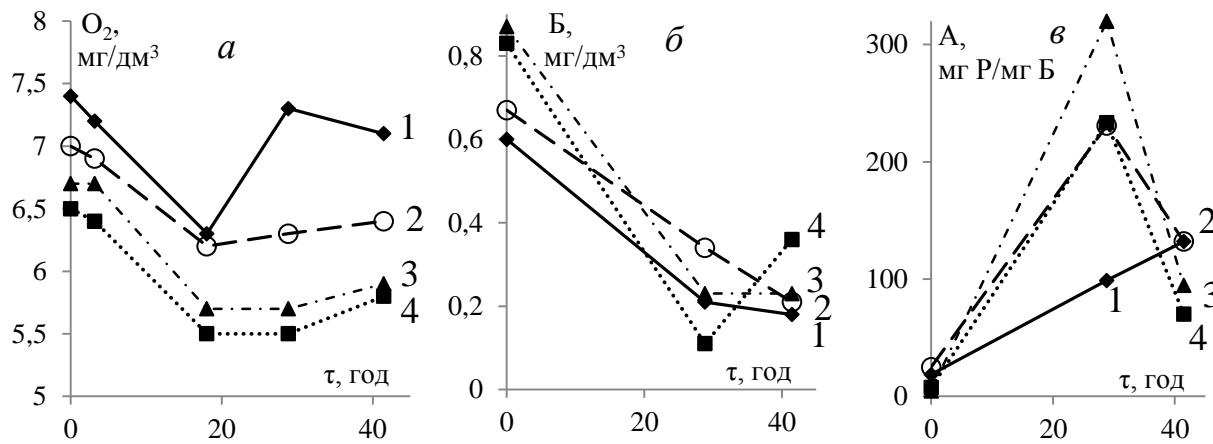


Рисунок 4.7 – Зміна концентрації розчиненого кисню (а), розчиненого білку (б) та активності клітинної АТФ-ази (в) в кінетиці біодеструкції при вихідній концентрації прокаїну, мг/дм<sup>3</sup>: 55 (1), 110 (2), 165 (3) та 220 (4)

При цьому концентрація розчинних білків зменшується через їх використання в якості "будівельного матеріалу" для нових клітин, а активність клітинної АТФ-ази значно зростає у момент найбільш активної деструкції прокаїну. Падіння активності АТФ-ази, зростання вмісту розчиненого кисню та білків на кінцевому етапі біодеструкції, вочевидь, пов'язане з активізацією факультативних анаеробних мікроорганізмів.

Таким чином, раціональними умовами проведення біодеструкції прокаїну є близька до нейтральної кислотність середовища (рН  $7 \pm 1$ ) та вміст кисню не нижче 6 мг/дм<sup>3</sup>.

#### 4.3 Кінетика біосорбції прокаїну в обмеженому об'ємі розчину

Явище біосорбції базується на вилученні цільової речовини з розчину сумісною дією адсорбційних та біологічних сил. При цьому відбувається підвищення стійкості мікроорганізмів до впливу високих концентрацій забруднюючих речовин та паралельно протікає процес біорегенерації адсорбційного простору відпрацьованого сорбенту. Кінетику біосорбційного вилучення підвищених концентрацій ФР з розчину адаптованою біомасою на КАУ було досліджено на прикладі прокаїну (рис. 4.8).

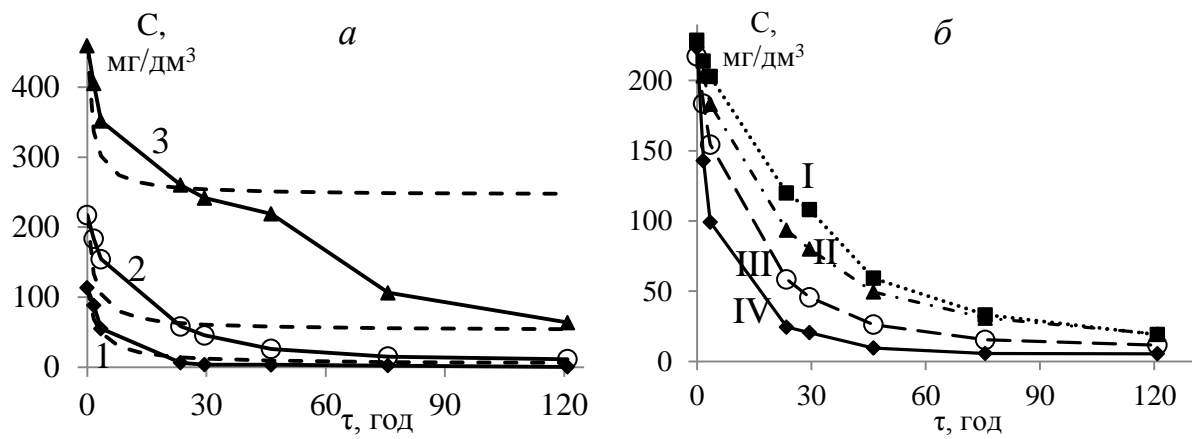


Рисунок 4.8 – Кінетика біосорбції прокаїну на КАУ,  $m_{AB} = 0,1$  г (а),  $C_0$ , мг/дм<sup>3</sup>: 110 (1), 220 (2) та 450 (3);  $C_0 = 220$  мг/дм<sup>3</sup> (б): при  $m_{AB} = 0,025$  г (I), 0,05 г (II), 0,1 г (III), 0,2 г (IV)

На рис. 4.8а пунктирними лініями показано розрахункові кінетичні криві адсорбції прокаїну на КАУ. Частина вільного адсорбційного простору АВ займають бактерії, тим самим знижуючи його адсорбційну ємність, що відбивається на початковому етапі процесу.

Загалом біосорбційне видалення прокаїну з закритої системи виявилось високоефективним (>85 %) навіть при вихідній концентрації прокаїну 450 мг/дм<sup>3</sup>. Різке зниження концентрації речовини в розчині на початку процесу обумовлено використанням вільної адсорбційної ємності активного вугілля. Подальше зменшення концентрації прокаїну відбувається за рахунок деструктивної активності біомаси і частково внутрішньодифузійних адсорбційних процесів. Найбільш чітко розмежування цих стадій простежується при початковій концентрації 450 мг/дм<sup>3</sup> (рис. 4.8а, крива 3). Ділянка кривої від 0 до 25 год. відповідає дії переважно адсорбційних сил, а на ділянці від 45 до 120 год. найбільший внесок у вилучення прокаїну вносить мікробіологічна компонента.

Варіювання співвідношення між навантажкою АВ та кількістю біомаси мікроорганізмів-деструкторів дозволяє визначити межі раціонального підходу до проведення процесу біосорбційного очищення. З одного боку, збільшення наванжки АВ дозволяє більш повно та швидко вилучити прокаїн з

розчину (див. рис. 4.8 б); з іншого – при великій наважці вугілля можна очікувати, що відносний внесок мікробіологічної складової в загальну ефективність вилучення прокаїну буде зменшуватись внаслідок його нівелювання при зростанні величини питомої адсорбції прокаїну в мікропорах. Тобто, це призведе до перевитрат АВ, оскільки фактично процес біосорбції перейде в площину адсорбційного очищення води. Це видно з табл. 4.3, де параметр  $k_{bio}/k_{bs}$  відображує відносний внесок біодеструкції у біосорбційне вилучення прокаїну. При підвищенні вихідної концентрації прокаїну ця величина зростає, а при збільшенні наважки вугілля – спадає.

Таблиця 4.3 – Константи швидкості біосорбційного видалення прокаїну адаптованою біомасою на КАУ

$m = 0,1$ г	Початкова концентрація $C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>		
Параметр	110	220	450
$a_{bs}$	0,0396	0,0249	0,0158
$b_{bs}$	0,9527	0,4458	0,1255
$k_{bs1/2}$	1,020	0,585	0,407
$k_{bio}/k_{bs}$ , %	62,5	65,5	66,5
$C_0 = 220$ мг/дм <sup>3</sup>	Наважка вугілля $m$ , г		
Параметр	0,2	0,05	0,025
$a_{bs}$	0,0304	0,0208	0,0215
$b_{bs}$	0,9075	0,2500	0,1109
$k_{bs1/2}$	0,952	0,434	0,392
$k_{bio}/k_{bs}$ , %	53,9	76,6	85,8

Згідно з аналітичними даними, зі збільшенням вихідної концентрації розчину константи швидкості біосорбції в момент видалення половини речовини  $k_{bs1/2}$  падають, а зі збільшенням наважки вугілля – зростають.

З нашої точки зору, оптимальна наважка чистого АВ для ефективної роботи біоплівки в кінетичних умовах постійного та обмеженого об'єму розчину становить 2,5 г вугілля на 1 г субстрату (прокаїну), за якої приблизно половина вихідної кількості адсорбується до стану рівноваги, а інша частина речовини буде поглинена мікроорганізмами.

Константи швидкості біодеструкції прокаїну біоплівкою адаптованої біомаси виявилися в кілька разів вищими, ніж адаптованою біомасою в суспендованому вигляді для всіх досліджених випадків. Це свідчить про безперечну перевагу біосорбційного очищення перед біофільтруванням на непористих матеріалах.

Окрему увагу привертає питання біосорбційного вилучення адсорбтиву з розчину на частково відпрацьованому сорбенті. Результати експериментального визначення кінетики біосорбції на насиченому прокаїном до концентрації  $20 \text{ мг/дм}^3$  КАУ адаптованою біомасою представлені на рис. 4.9.

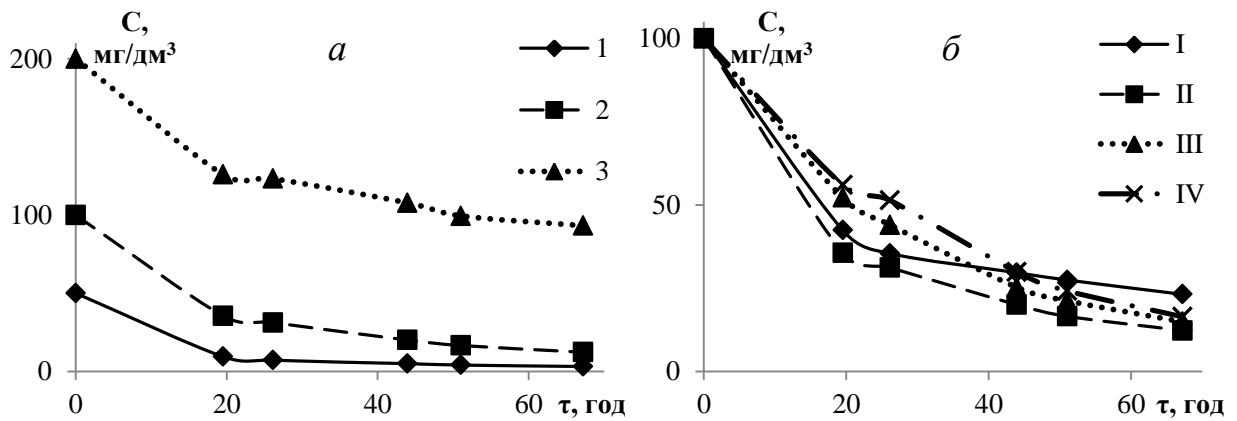


Рисунок 4.9 – Кінетика зміни концентрації адсорбтиву у розчині при біосорбції прокаїну насиченим прокаїном КАУ при  $m_{AB} = 0,1 \text{ г}$  (а) та  $C_0, \text{ мг/дм}^3$ : 50 (1), 100 (2) та 200 (3); при  $C_0 = 100 \text{ мг/дм}^3$  (б) та  $m_{AB}$ : 0,2 г (I), 0,1 г (II), 0,05 г (III) и 0,025 г (IV)

На початковому етапі (до 20 годин) біосорбції на насиченому прокаїном КАУ відбувається активне поглинання молекул прокаїну поверхнею сорбенту, що відображується на різкому зниженні концентрації прокаїну в розчині. Далі система набуває умовно рівноважного стану та починається зворотній процес – десорбція прокаїну в об'єм розчину за рахунок споживання прокаїну адаптованою біомасою. При цьому варто відмітити, що при високій початковій концентрації прокаїну в розчині ( $200 \text{ мг/дм}^3$ ) не досягається належний ступінь очищення води (вилучено

53,5 % прокаїну), а біологічна активність пригнічується надлишком субстрату.

Варіювання наважки насиченого АВ визначає стабільність концентрації прокаїну в розчині на залишковому етапі біосорбції (рис. 4.9 б). На основі отриманих результатів було розраховано константи швидкості вилучення прокаїну з розчину (табл. 4.4) за допомогою кінетичної моделі першого порядку. Отримані негативні значення прискорення біосорбції  $a_{bs}$  свідчать про сповільнення видалення прокаїну з розчину з часом внаслідок протікання процесів десорбції.

Таблиця 4.4 – Константи швидкості вилучення прокаїну з розчину при біосорбції на насиченому прокаїном КАУ

$m = 0,1$ г	Початкова концентрація $C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>		
Параметр	55	110	220
$a_{bs}$	-0,0018	-0,0008	-0,0004
$b_{bs}$	0,0988	0,0573	0,0242
$k_{bs1/2}$	0,0799	0,0440	0,0039
$C_0 = 110$ мг/дм <sup>3</sup>	Наважка вугілля $m$ , г		
Параметр	0,2	0,05	0,025
$a_{bs}$	-0,0004	-0,00008	-0,000001
$b_{bs}$	0,0497	0,0344	0,0279
$k_{bs1/2}$	0,0425	0,0326	0,0276

Примітка.  $k_{bs1/2}$  – константа швидкості напіврозкладу прокаїну в момент видалення з розчину половини його вихідної концентрації

Спостерігається нелінійна залежність зміни констант швидкості напіврозкладання прокаїну від його вихідної концентрації в розчині. Так, якщо при зростанні  $C_0$  від 50 до 100 мг/дм<sup>3</sup>  $k_{bs1/2}$  знижується в 1,8 рази, то при зростанні  $C_0$  від 100 до 200 мг/дм<sup>3</sup> спостерігається падіння  $k_{bs1/2}$  більше, ніж у 10 разів. Цей ефект можна пояснити інгібуючим впливом високих вихідних концентрацій прокаїну на деструктивну активність біомаси, тому максимальна швидкість процесу біорегенерації сорбенту може бути досягнута при відсутності прокаїну у вихідному розчині. Від наважки

насиченого сорбенту константи швидкості напіврозкладу прокаїну залежать меншою мірою, причому найбільша  $k_{bs1/2}$  відповідає проміжній наважці 0,1 г КАУ, що вказує на краще співвідношення між кількістю насиченого сорбенту та активністю біомаси.

Як можна було очікувати, за значеннями констант швидкості напіврозкладання прокаїну біосорбція на насиченому КАУ протікає значно повільніше, ніж біосорбція на чистому вугіллі.

#### 4.4 Багатофакторний аналіз впливу адсорбційної та мікробіологічної складових на вилучення ФР з води

Для проведення багатофакторного аналізу було використано експериментальні дані (табл. 4.5) кінетики адсорбції, біодеструкції та біосорбції прокаїну на КАУ адаптованою біомасою активного мулу при початковій концентрації речовини  $205 \pm 5$  мг/дм<sup>3</sup>, об'ємі розчину 0,19 дм<sup>3</sup> та масі вугілля 0,1 г.

Таблиця 4.5 – Вихідні дані для проведення багатофакторного аналізу

№	Час, год	a, мг/г	Біодеструкція, мг/дм <sup>3</sup>	Біосорбція, мг/дм <sup>3</sup>
1	0	0	0	0
2	0,03	4,8	0,5	3
3	0,25	31,6	1	12
4	1	85,8	1,5	25,3
5	3	138,5	4	60,1
6	10	176,5	23	110,4
7	21,9	188,5	60,5	153,2
8	29,8	191,4	107	171,6
9	47,7	194,6	204,3	191,1
10	52,8	195,1	205	193,4
11	73,2	196,4	205,5	197,7
12	77,5	196,6	206	201,9
13	96,1	197,3	206,5	204,5
14	101,8	197,4	206,5	205
15	120	197,8	207	207,1

В якості групової змінної було обрано дані кінетики біосорбції, в якості аналітичних факторів – час, кінетику адсорбції та біодеструкції. Аналіз показав наступний розподіл факторів за значимістю (рис. 4.10): біодеструкційні процеси (фактор 1) домінують впродовж 86,4 % часу всього процесу, адсорбційні (фактор 2) – впродовж 10,98 % часу. Як було встановлено раніше (див. п.р. 3.3), використання більшості вільного адсорбційного об'єму АВ відбувається за 10 % часу, необхідного для встановлення рівноваги, що і відображується у багатofакторному аналізі.

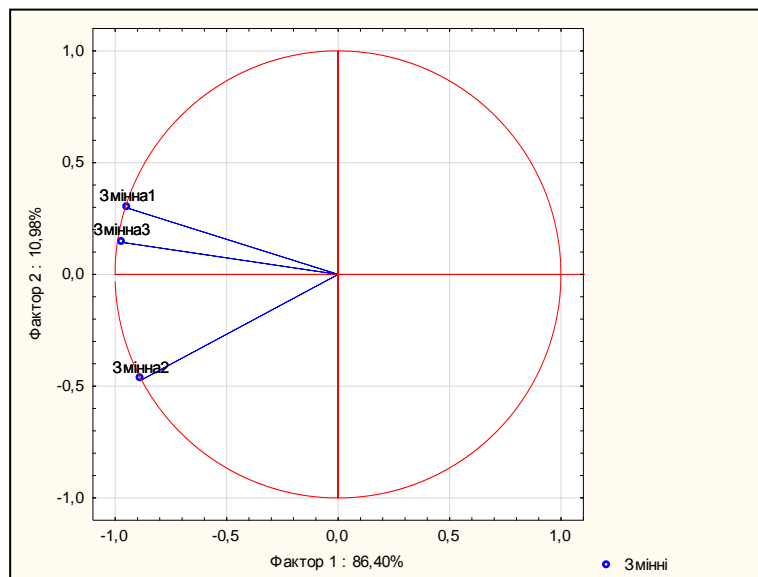


Рисунок 4.10 – Проекція аналітичних змінних на фактор-план

Розташування трьох змінних у лівій половині кола вказує на закономірне зростання кількості вилученого прокаїну з плином часу в усіх випадках (адсорбція, біодеструкція, біосорбція). Розташування змінної 1 (часу) та змінної 3 (біодеструкції) у верхній половині кола вказує на їх співнаправленість, тобто з часом значимість процесу біодеструкції зростає. Змінна 2 (адсорбція) у нижній частині кола свідчить про зменшення значимості адсорбційних процесів з часом, що цілком відповідає дійсності: найбільший ефект адсорбційні процеси мають у зовнішньодифузійній кінетичній області, яка охоплює початкову стадію вилучення речовини з розчину. Для визначення кінетичної області ефективної роботи біомаси у



біосорбційному процесі розглянемо проекцію (рис. 4.11) експериментальних даних на фактор-план факторів 1 та 3.

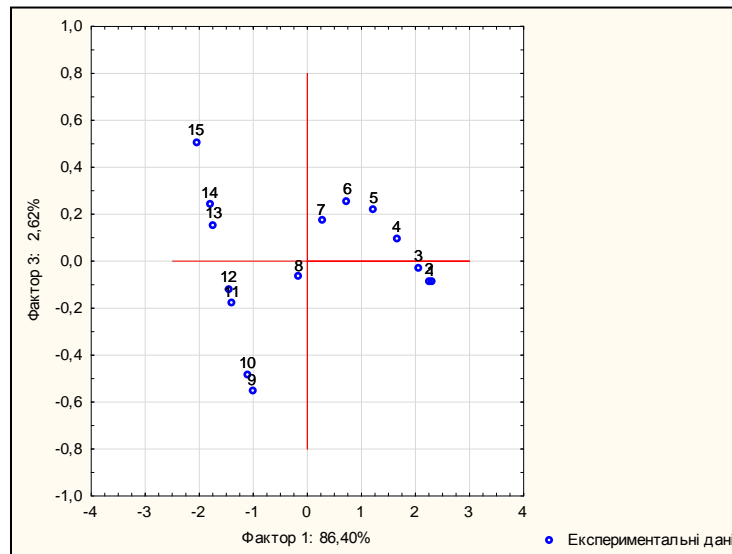


Рисунок 4.11 – Проекція експериментальних даних на фактор-план 1–3

Від 1 до 5 точки спостерігається лінійність процесу, де біодеструктивна активність фактично непомітна на фоні адсорбційної активності. Область перегину від 6 до 9 точки на графіку відповідає області активної роботи біомаси. Проміжок від 10 до 15 точки характеризує зону поступового згасання активності біомаси через нестачу субстрату.

Внесок адсорбційних процесів у кінетику біосорбції прокаїну відображається у проекції факторів 2 та 3 на фактор-план (рис. 4.12).

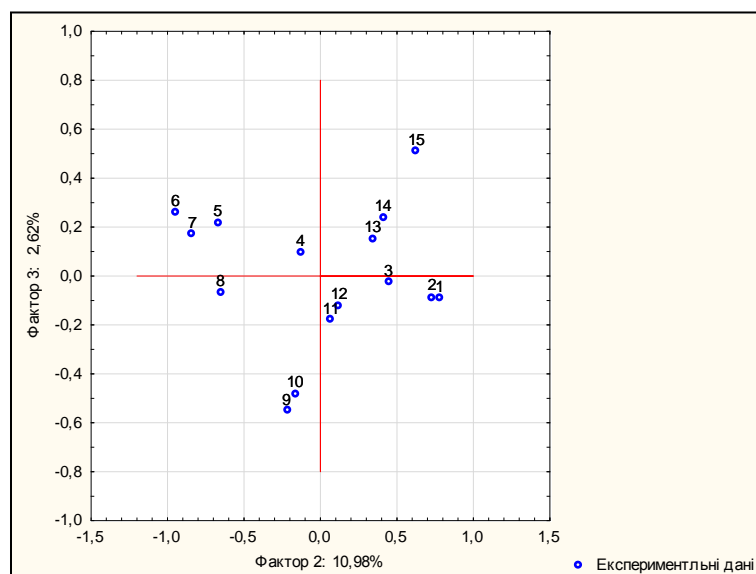


Рисунок 4.12 – Проекція експериментальних даних на фактор-план 2–3

Отримане розташування експериментальних точок дозволяє виділити три ключових етапи. На першому етапі (точки 1-6) спостерігається безперечне домінування адсорбційних процесів у системі; на другому етапі (точки 7-9) цей вклад поступово зменшується, і спостерігається досягнення умовної адсорбційної рівноваги; на третьому етапі відбувається зворотній процес – десорбція.

Розподілення внеску процесів біодеструкції та адсорбції у кінетику біосорбції показано на рис. 4.13.

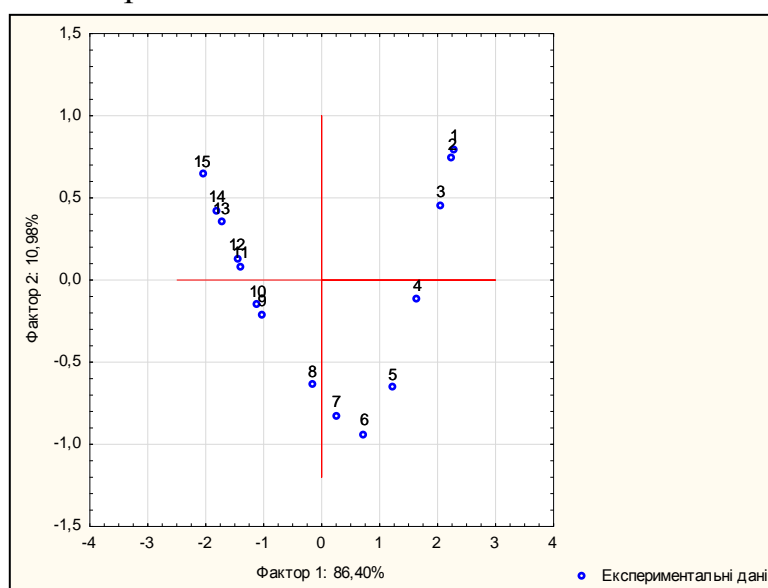


Рисунок 4.13 – Проекція експериментальних даних на фактор-план 1–2

Точки 1-5 відповідають домінуванню процесів адсорбції, точки 7-15 – процесів біодеструкції. Точка 6 характеризує фіксований момент максимально ефективного вилучення прокаїну сукупно процесом біодеструкції та адсорбції при порівняних швидкостях процесів. За рахунок високої біодеструктивної активності біомаси в точках 11-15 відбувається процес біорегенерації АВ.

Таким чином, багатофакторний аналіз обґрунтовує твердження про зростання внеску біодеструкції та зменшення внеску адсорбції в біосорбційний процес з плином часу. Адсорбція на АВ безперечно домінує на початковому етапі біосорбційного очищення (приблизно 10 % від часу усього процесу), тоді як у подальшому біосорбційне вилучення ФР

відбувається за рахунок біодеструктивної активності мікроорганізмів. Заключний етап біосорбції полягає у біорегенерації сорбенту та характеризується значно меншими швидкостями вилучення прокаїну.

Висновки до розділу 4:

1. Біомасу активного мулу успішно адаптовано до біодеструкції прокаїну, кофеїну, кофеїну у присутності бензоату натрію та левамізолу. У розчинах стрептоциду та норсульфазолу не зафіксовано біодеструкції ФР, проте присутність  $10 \text{ мг/дм}^3$  сульфаніламідів не перешкоджала біодеструкції сахарози.

2. Дослідження кінетики біодеструкції прокаїну в обмеженому об'ємі розчину показало високу деструктивну активність адаптованої біомаси (вилучення  $>99,7 \%$ ). Раціональними умовами проведення біодеструкції прокаїну адаптованою біомасою є рН  $7 \pm 1$  та вміст розчиненого кисню не менше  $6 \text{ мг/дм}^3$ .

3. Встановлено нелінійну залежність між вихідною концентрацією прокаїну  $C_0$  та константами швидкості біосорбції  $k_{bs1/2}$  на КАУ: при  $m_{AB} = 0,1 \text{ г}$  та підвищенні  $C_0$  від  $110$  до  $220 \text{ мг/дм}^3$   $k_{bs1/2}$  зменшується на  $42,6 \%$ , при підвищенні  $C_0$  від  $220$  до  $450 \text{ мг/дм}^3$  – на  $30,4 \%$ .

4. Варіювання співвідношення між наважкою КАУ та кількістю адаптованої біомаси вказує на межі раціонального підходу до вилучення прокаїну: при збільшенні  $m_{AB}$  від  $0,1$  до  $0,2 \text{ г}$   $k_{bs1/2}$  зростає на  $62,7 \%$ , а внесок біодеструкції у процес біосорбції  $k_{bs}/k_{bio}$  спадає на  $17,7 \%$ .

5. Виявлено, що зміна вихідної концентрації прокаїну в межах  $110$ - $450 \text{ мг/дм}^3$  при стабільному співвідношенні між кількістю біомаси та наважкою АВ майже не впливає на внесок біодеструкції у процес біосорбції прокаїну на КАУ (розбіжність значень  $k_{bs}/k_{bio} < 3,1 \%$  від середнього).

6. За результатами багатофакторного аналізу обґрунтовано зменшення внеску адсорбції та зростання внеску біодеструкції у біосорбційне

вилучення прокаїну з обмеженого об'єму розчину з плином часу. Адсорбція домінує впродовж приблизно 10 % часу усього процесу.

7. Швидкість вилучення прокаїну на заключному етапі біосорбції значно менша, ніж при його біодеструкції, внаслідок десорбції молекул прокаїну з пористої структури КАУ.

## РОЗДІЛ 5

ДИНАМІКА ВИЛУЧЕННЯ ПРОКАЇНУ ТА ЛЕВАМІЗОЛУ НЕРУХОМИМ  
ШАРОМ БІОЛОГІЧНО АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

Дослідження кінетики та рівноваги адсорбції ФР в умовах обмеженого об'єму розчину дозволяють лише приблизно оцінити параметри адсорбційної установки. Дослідження адсорбції в динамічних умовах дозволять точно визначити ефективність вилучення ФР та продуктивність роботи адсорбційної установки, а також випробувати технології відновлення ефективної роботи нерухомого шару АВ.

Вивчення динаміки біосорбції дозволяє визначити межі впливу деструктивної активності біоплівки та біорегенераційних процесів на термін безперервної роботи біосорбера зі збереженням належних показників якості очищеної води. Розрахунок параметрів біосорберів потребує детального аналізу активності мікробіологічної складової біоплівки на поверхні АВ, з врахуванням відхилень продуктивності біосорбційного процесу на сезонні коливання параметрів біофільтрування.

5.1 Дослідження динаміки біосорбції-бідеструкції левамізолу шаром  
біологічно активного сорбенту

Біосорбційні методи переважно застосовують для вилучення речовин, які добре піддаються біологічному розкладу. Однак у стічних водах медичних закладів можуть бути наявні речовини, що важко біорозкладаються, внаслідок чого гостро постає питання можливості їх вилучення біосорбційним методом. За результатами прогнозу властивостей молекули, левамізол не є схильним до біорозкладання. Однак дослідження адаптаційних можливостей біомаси активного мулу показало можливість часткового вилучення левамізолу з води під впливом мікроорганізмів. Порівняння доцільності застосування біосорбції та біофільтрування для вилучення левамізолу було проведено на трьох завантаженнях фільтраційних

матеріалів (активному вугіллі F400, антрациті-фільтранті та піску), інокульованих адаптованою біомасою (рис. 5.1).

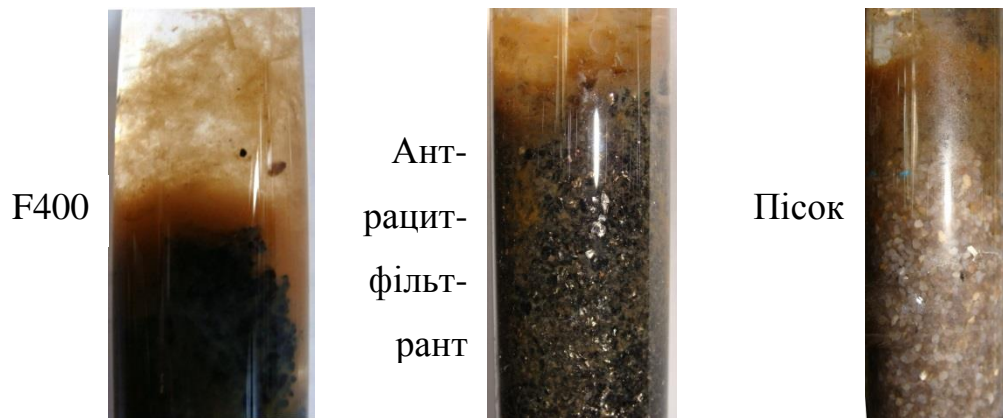


Рисунок 5.1 – Утворення біоплівки адаптованими мікроорганізмами у верхній за ходом модельного розчину частині адсорбційних колонок

Дослідження динаміки біофільтрування левамізолу встановило суттєві відмінності у закономірностях його біосорбційного та біофільтраційного вилучення з модельного розчину (рис. 5.2).

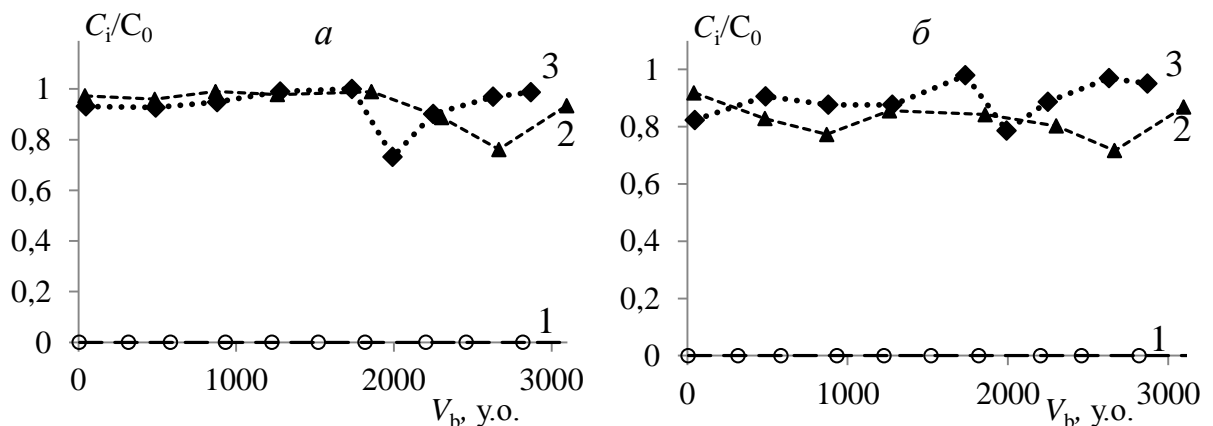


Рисунок 5.2 – Динаміка відносної концентрації левамізолу у фільтраті колонок ЛЕВ/F400 (1), ЛЕВ/Ант (2) та ЛЕВ/Пісок (3) після проходження першого (а) та другого (б) шару завантаження

Як і варто було очікувати, ефективність вилучення левамізолу на F400 виявилась у декілька разів вищою, ніж на антрацит-фільтранті та піску. Відмінностей у якості очищеної води при біофільтруванні крізь перший та

другий шар завантаження колонок ЛЕВ/Ант та ЛЕВ/Пісок фактично не було зафіксовано, тобто збільшення висоти фільтруючого шару більше, ніж у два рази, не дає позитивної динаміки в ефективності вилучення левамізолу, що ставить під сумнів можливість його біофільтраційного видалення на непористих матеріалах. Причини цього, на наш погляд, полягають у наступному. При інокуляції поверхні завантаження кількість адгезованих мікроорганізмів з негативним зарядом на негативно зарядженій гідрофільній поверхні піску буде значно меншою, ніж на гідрофобній поверхні антрациту. На F400 кількість адгезованих мікроорганізмів значно вища, ніж на антрациті-фільтранті завдяки розвиненій поверхні та підвищеній енергії адсорбції в порах, які доступні для мікроорганізмів та позаклітинних біополімерів біоплівки. Перевага антрациту-фільтранту перед піском складає близько 5-6 %, і обидва завантаження показали на два порядки меншу ефективність, ніж АВ. Це свідчить про те, що головну роль у сумарному процесі сорбції-біодеструкції відіграє забезпечення раціональних умов функціонування біоплівки на поверхні завантаження. Фізична адсорбція розчиненого субстрату на перших стадіях процесу та його концентрування в порах АВ забезпечує раціональні умови для ефективної роботи біоплівки, яка використовує субстрат в якості єдиного джерела органічного вуглецю. Можна очікувати, що початок активного функціонування біоплівки досягається при певній концентрації субстрату на поверхні сорбенту. В підрозділі 4.4 показано, що величина фізичної адсорбції на початок активного проявлення біодеструктивної складової в загальному ефекті сорбції-біосорбції в умовах обмеженого об'єму розчину складає близько 89 % від рівноважного значення. У динамічних умовах цей ефект буде досягнуто значно раніше за рахунок фронтального відпрацювання шару сорбенту та розташування найбільш активної частини біоплівки у першому за ходом модельного розчину шарі сорбенту.

Для колонки ЛЕВ/F400 не було зафіксовано проскоку речовини протягом всього дослідження, тому при оцінці результатів динаміки

біосорбції за допомогою моделі фронтального відпрацювання шару сорбенту із застосуванням рівняння Шилова було використано дані на момент завершення біофільтрування. Аналіз результатів біофільтрування модельного розчину левамізолу через колонку ЛЕВ/F400 показав, що при середній швидкості біофільтрування розчину  $v = 0,07865 \text{ дм}^3/\text{год}$  з початковою концентрацією левамізолу  $C_0 = 7,79 \text{ мг/дм}^3$  коефіцієнт захисної дії шару  $k$  складатиме 21959 год/м. Теоретичний час захисної дії шару сорбенту F400  $kh = 2635 \text{ год.}$  для I шару та 5709 год. – для II шару. Сумарний час біофільтрування розчину левамізолу склав 4850 год., тобто, деструктивна активність біоплівки підвищила час захисної дії для I шару завантаження на 84 %.

Показником вмісту ароматичних органічних речовин у воді може слугувати оптична густина розчину при 254 нм. У фільтраті, окрім левамізолу, містяться також інші органічні речовини, вміст яких варто враховувати при аналізі якості очищеної води – це продукти біодеструкції левамізолу та ПОР, присутні у водопровідній воді (рис. 5.3).

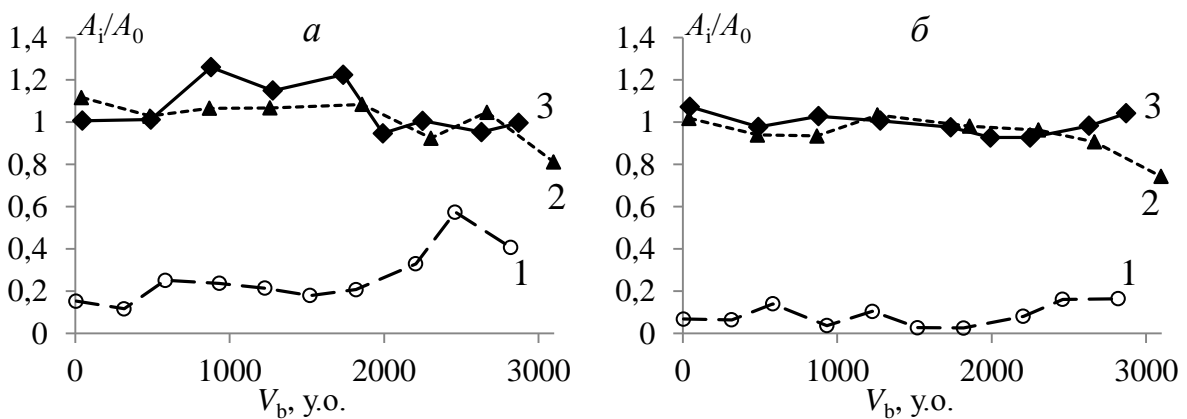


Рисунок 5.3 – Коливання відносної оптичної густини фільтрату при 254 нм при вилученні левамізолу в першому (а) та другому (б) шарі завантаження колонок ЛЕВ/F400 (1), ЛЕВ/Ант (2) та ЛЕВ/Пісок (3)

Як видно з рис. 5.3, наявність у фільтраті колонок ЛЕВ/Ант та ЛЕВ/Пісок ПОР та продуктів метаболізму біоплівки обумовлює зростання



відносної оптичної густини вище 1. При цьому у фільтраті колонки з F400 сумарний вміст органічних речовин незначний, що свідчить про ефективність перебігу процесів сорбції-біосорбції на АВ суміші органічних речовин різної хімічної природи. При проходженні 2460 у.о. розчину левамізолу вміст органічних речовин у фільтраті після колонки з F400 перевищив вміст ПОР у водопровідній воді на 21%, проте проскоку цільової речовини не спостерігалось. Це свідчить про високу вибірковість біосорбції левамізолу.

Для визначення реальної ефективності вилучення органічних речовин у динаміці біофільтрування левамізолу проводили аналіз ХСК фільтрату (рис. 5.4). Суттєві коливання  $XCK_0$  вихідного розчину (22-63 мг О/дм<sup>3</sup>) пояснюються сезонною зміною  $XCK_0$  водопровідної води (0-41 мг/дм<sup>3</sup>), яке відображує її забруднення природними органічними речовинами.

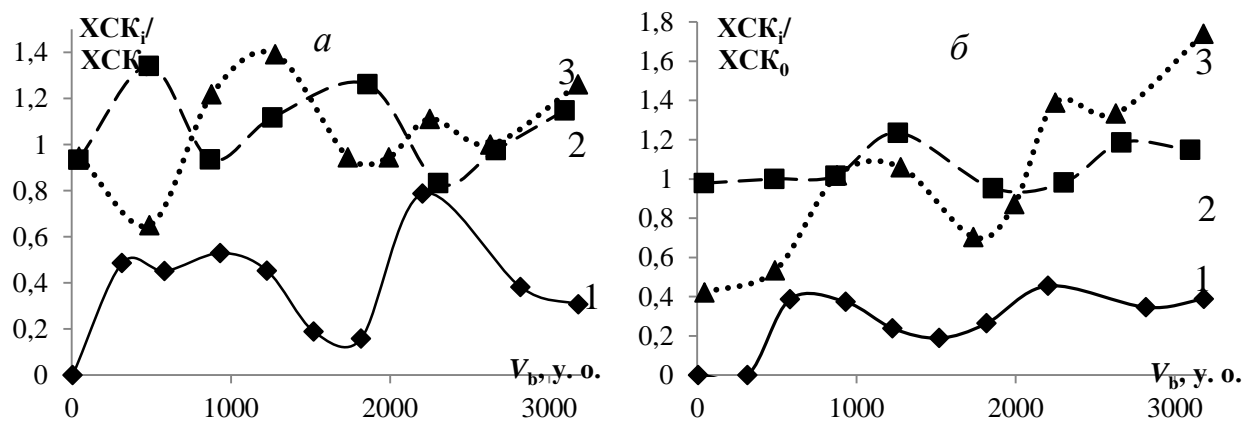


Рисунок 5.4 – Зміна відносного ХСК в першому (а) та другому (б) шарі завантаження при біофільтруванні левамізолу в колонках ЛЕВ/F400 (1), ЛЕВ/Ант (2) та ЛЕВ/Пісок (3)

Для фільтрату першого шару сорбенту колонки ЛЕВ/F400 показник ХСК виявився в середньому на 34 % вищим, ніж для другого шару, що обумовлено збільшенням часу контакту сорбенту з розчином. Порівняння якості фільтратів після шарів антрациту-фільтранту вказує знову, як було відзначено вище, на перевагу антрациту перед піском завдяки його вищій сорбційній здатності до гідрофобного цільового компонента та адгезії мікроорганізмів. Високі значення ХСК можуть бути пояснені наявністю у

фільтраті значної кількості продуктів метаболізму мікроорганізмів-біодеструкторів, які частково підпадають адсорбції на F400.

## 5.2 Біосорбція прокаїну нерухомим шаром активного вугілля

Дослідження динаміки адсорбційно-біосорбційного вилучення прокаїну було проведено (згідно п.р. 2.6) у адсорбційних колонках з однаковими наванжками чистого сорбенту у відсутності біологічної активності (КАУ-1) та інокульованого адаптованою біомасою (КАУ-2). Закономірності зміни концентрації прокаїну у фільтраті  $C_i/C_0$  при біофільтруванні модельного розчину прокаїну (рис. 5.5) дозволили встановити ресурс роботи біосорбера, який забезпечує належну якість очищеної води.

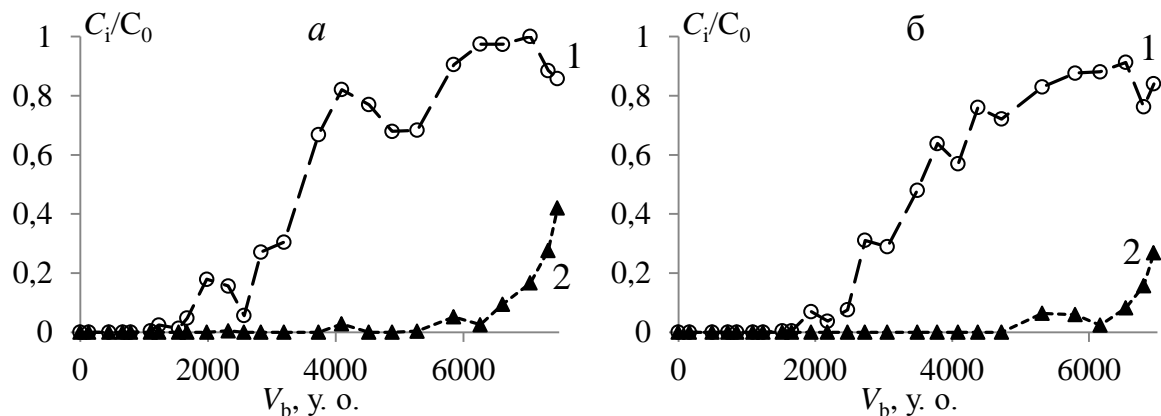


Рисунок 5.5 – Криві динаміки біофільтрування розчину прокаїну через колонки КАУ-1 (а) та КАУ-2 (б): повнота вилучення прокаїну після першого (1) та другого (2) шару БіоАВ

Час контакту модельного розчину прокаїну з сорбентом в I шарі завантаження складав 29 хв, що відповідає проскоку речовини при 1670 та 1940 у.о для колонок КАУ-1 та КАУ-2. При збільшенні часу контакту до 65 хв. ресурс роботи біофільтрів зріс до 4100 та 5300 у.о. відповідно. Аналіз динамічних кривих біофільтрування розчину прокаїну було виконано за моделлю фронтального відпрацювання шару сорбенту (табл. 5.1) із застосуванням рівняння Шилова.

Таблиця 5.1 – Аналіз результатів біофільтрування модельного розчину прокаїну через колонки КАУ-1 та 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
$v$ , дм <sup>3</sup> /год	0,101	0,102	0,107	0,095
$k$ , год/м	20998	20512	19884	20546
$t_0$ , год	20	890	450	2630

Примітка.  $h$  – висота фільтруючого шару;  $V_b$ , – проскоковий об'єм фільтрату;  $t_b$  – час проскоку;  $C_0$  – концентрація прокаїну у вихідному розчині;  $a_0$  – адсорбційна ємність КАУ при рівноважній концентрації прокаїну  $C_0$ ;  $t_0$  – зміна часу захисної дії шару.

За результатами аналізу встановлено, що динамічна адсорбційна ємність обох шарів у колонках КАУ-1 та КАУ-2 виявилась вищою за рівноважну адсорбційну ємність. Це видно за позитивними значеннями зміни часу захисної дії шару  $t_0$ , які зростають при збільшенні висоти фільтруючого шару. Попередня інокуляція шару сорбенту адаптованою біомасою збільшує час захисної дії шару на 430 та 1740 год. для I та II шару.

Узгоджуючи результати біофільтрування з фундаментальними уявленнями про динаміку адсорбції, згідно з якими динамічна адсорбційна ємність завжди менша за рівноважну, варто відмітити значний вплив мікробіальних спільнот на динаміку вилучення прокаїну. Внаслідок тривалого біофільтрування на поверхні АВ колонки КАУ-1 відбулося спонтанне формування природної біоплівки мікроорганізмами, наявними у водопровідній воді, на якій готували вихідні розчини прокаїну, а у колонці КАУ-2 – відбулася поступова зміна видової структури адаптованих мікроорганізмів, що утворили біоплівку (див рис. 5.6).

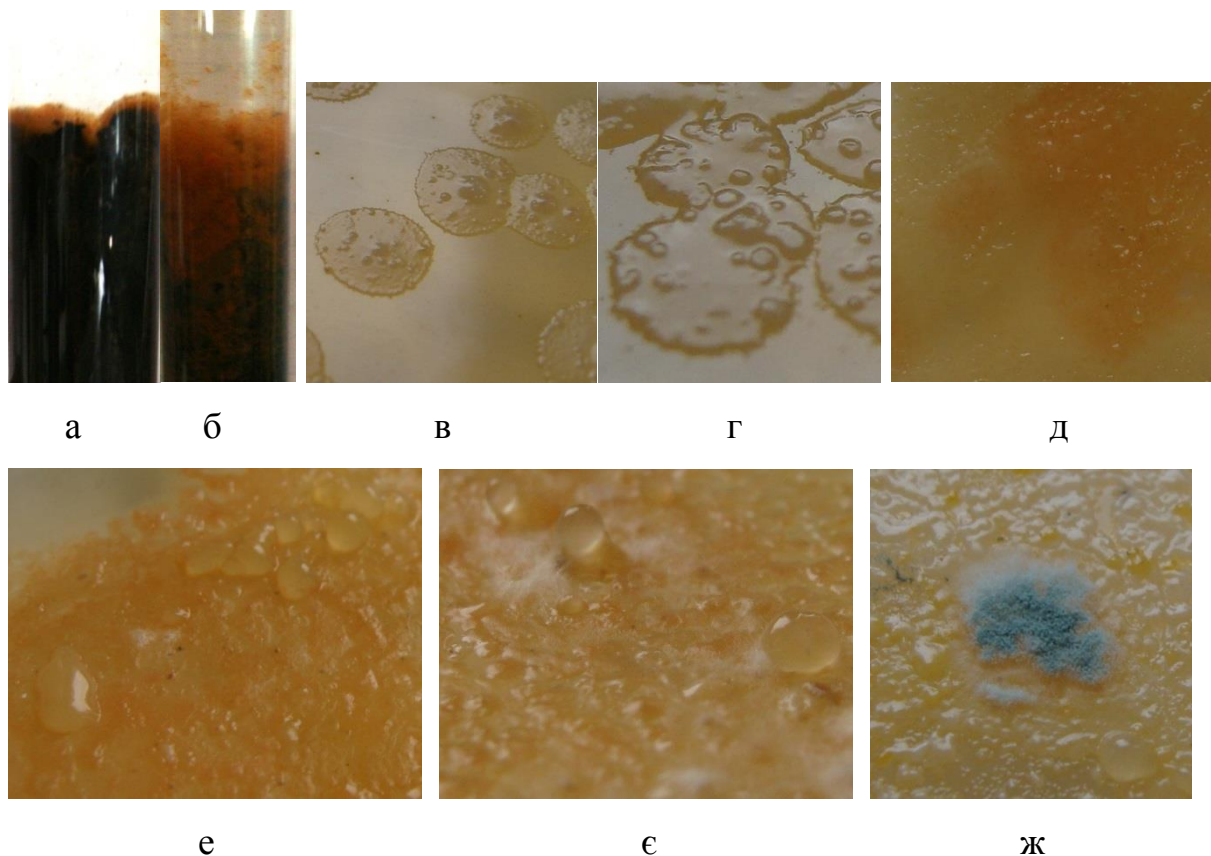


Рисунок 5.6 – Біоплівка у верхній частині колонок КАУ-1 (а) та КАУ-2 (б); колонії мікроорганізмів біоплівки з колонок КАУ-1 та КАУ-2, культивовані на середовищах МПА (в, г) та Чапека (д, е, є, ж)

Біоплівка утворилась переважно у верхньому за током води шарі сорбенту, де підтримуються найбільш сприятливі умови для існування мікроорганізмів: максимальна у досліджуваній системі концентрація прокаїну та високий вміст розчиненого кисню. Біорізноманіття консорціуму мікроорганізмів біоплівки виявилось ідентичним для колонок КАУ-1 та КАУ-2 (див. табл. 5.2). При цьому встановлено відмінності у видовому складі біоплівки колонки КАУ-2 порівняно з вихідною адаптованою біомасою (пор. табл. 4.1). Частина колоній мікроорганізмів, культивованих на середовищі Чапека набула яскраво вираженого помаранчевого забарвлення. Крім того, в біоплівці обох адсорбційних колонок було виявлено колонії цвілевих грибків (рис. 5.6 є, ж), участь яких у процесі біодеструкції прокаїну сумнівна. Вочевидь, ці зміни обумовлені формуванням біоплівки під впливом гідробіонтів, наявних у водопровідній воді.

Таблиця 5.2 – Морфологічна характеристика колоній мікроорганізмів біоплівки, культивованих на середовищах МПА та Чапека

Характеристика	МПА		Чапека	
	КАУ-1	КАУ-2	КАУ-1	КАУ-2
Форма	округла	округла	округла	округла
Діаметр, мм	3-7	2-4	точкова, 0,5-1	точкова, 0,5-1,5
Поверхня	шорохувата	шорохувата	гладка	гладка
Профіль	бугристий	бугристий	краплевидний	краплевидний
Блиск та прозорість	матова, напівпрозора	матова, напівпрозора	матова, непрозора	матова, непрозора
Колір	жовтуватий	жовтуватий	жовтий та помаранчевий	жовтий та помаранчевий
Край	зубчастий	зубчастий	гладкий	гладкий

Показник оптичної густини фільтрату колонок КАУ-1 та КАУ-2 при 254 нм (рис. 5.7) вказує на наявність органічних речовин – прокаїну, продуктів його біодеструкції, а також ПОР, присутніх у водопровідній воді.

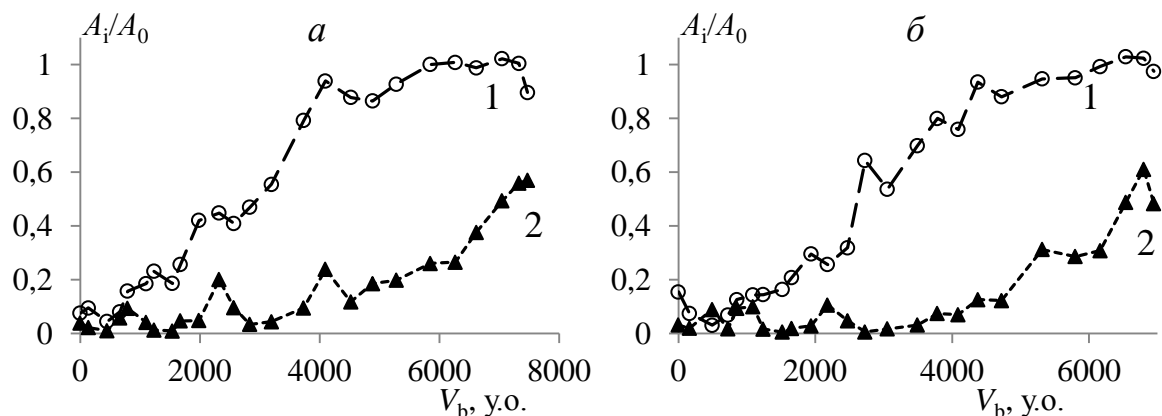


Рисунок 5.7 – Відносна оптична густина фільтрату колонок КАУ-1 (а) та КАУ-2 (б) після проходження першого (1) та другого (2) шару БіоАВ

На початковому етапі біофільтрування (до 1200 у.о.) фільтрат був практично вільний від органічних речовин ( $A_i/A_0 < 0,2$ ), вилучення яких відбувалось під дією адсорбційних сил. Фільтрат на початковому етапі має величину оптичної густини меншу, за водопровідну воду, у спектрі відсутні будь-які піки поглинання. На момент проскоку у першому шарі АВ (1600-2000 у.о.) починається поступове зростання відносної оптичної густини

( $A_i/A_0 > 0,25$ ) відповідного фільтрату. Це свідчить про зростання кількості органічних речовин, які проходять крізь фільтр внаслідок нестачі часу контакту розчину з сорбентом.

Варто відмітити вплив пори року на оптичну густину водопровідної води. Частина мікроорганізмів утвореної біоплівки існує саме за рахунок біодеструкції ПОР, наявних у водопровідній воді, що і викликає нестабільність показників оптичної густини.

Оцінку вмісту органічних речовин у фільтраті проведено також за показником ХСК, оскільки не всі органічні речовини поглинають світло в УФ-області (рис. 5.8).

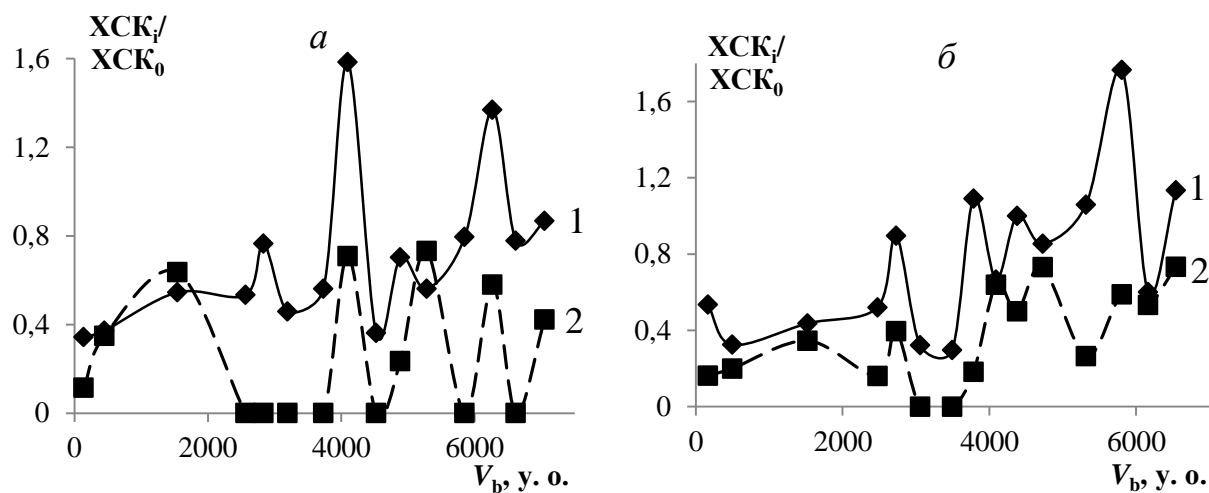


Рисунок 5.8 – Динаміка відносного показника ХСК фільтрату колонок КАУ-1 (а) та КАУ-2 (б) після проходження першого (1) та другого (2) шару завантаження

Усереднені значення ХСК фільтрату після проходження першого шару в 2,6 та в 2 рази більші, ніж після проходження другого шару БіоАВ, для колонок КАУ-1 та КАУ-2 відповідно. Середні значення ХСК фільтрату до моменту проскоку для колонки КАУ-2 виявилися більшими, ніж для КАУ-1, тоді як середня оптична густина – меншою. Це пояснюється вищою концентрацією ароматичних сполук у фільтраті колонки КАУ-1 внаслідок відсутності біологічної активності на початку процесу, тоді як у колонці КАУ-2 відбувалась часткова мінералізація прокаїну.

Суттєвою особливістю біосорбційних систем є чутливість до коливань фізико-хімічних параметрів біофільтрування. Мінливість температури закономірно відбивається як на адсорбційній активності завантаження, так і на швидкості біодеструкції речовин адаптованою біомасою, що відображається у нерівномірній зміні концентрації прокаїну у фільтраті, показників відносної оптичної густини та ХСК. У зимовий період на ефективність біосорбційного вилучення ФР зниження температури, з одного боку, може позитивно впливати за рахунок зменшення розчинності і відповідно посилення фізичної адсорбції ФР, а з другого боку – негативно впливати за рахунок зниження деструктивної активності біоплівки. У літній період можна очікувати на підвищення деструктивної активності біоплівки та зменшення адсорбційної ємності АВ.

Таким чином, коригуючи температуру біофільтрування, можна змінювати співвідношення між внесками адсорбції та біодеструкції у динаміку біосорбційного вилучення ФР залежно від оптимального способу вилучення цільового забруднювача.

### 5.3 Біорегенерація шару БіоАВ, відпрацьованого в динаміці біофільтрування прокаїну

Відомо, що в процесі фільтрування розчину органічної сполуки через біологічно активне вугілля паралельно і послідовно протікають наступні процеси: фізична адсорбція розчиненої речовини, біосорбція на матриці нативної або іммобілізованої біоплівки, біодеструкція сорбованих органічних речовин та біорегенерація за рахунок дифузії сорбату з пористого простору АВ. Внаслідок здійснення цих процесів з плином часу процес біофільтрування досягає стаціонарного стану при стійкій концентрації цільового продукту в очищеній воді. Згодом спостерігається підвищення цієї концентрації і зниження ефективності біосорбційного очищення, що викликає необхідність проведення раціональної біорегенерації біосорбера.

В основі явища біорегенерації лежить здатність молекул адсорбату до десорбції з поверхні активного вугілля за рахунок зміни градієнта концентрації при біодеструкції адсорбтиву мікроорганізмами в об'ємі розчину. У сорбентах з розвиненою мікропористою структурою лімітуючою стадією десорбції є внутрішньопориста дифузія молекул адсорбату. Згідно з дослідженнями кінетики адсорбції прокаїну на КАУ, коефіцієнт ефективної дифузії Бойда склав  $42,3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Для кривих десорбції характерне відхилення від адсорбційних кривих за рахунок подолання молекулами адсорбату енергетичного порогу десорбції, який відповідає зміні вільної енергії адсорбції Гіббса. Кінетично десорбція протікає у внутрішньодифузійній області, що зумовлює значно менші коефіцієнти швидкості дифузії адсорбату до досягнення рівноважного стану.

Десорбція в динамічному режимі при промиванні завантаження насиченого сорбенту в цілому підпорядковується законам n-кратної екстракції. Однак в реальних умовах регенераційні промивні води необхідно утилізувати, тому технологічно прийнятним вважається співвідношення об'єму завантаження до об'єму промивних вод близько 1:10. З метою вибору раціонального елюенту для біорегенерації було визначено рівноважну десорбцію прокаїну з насиченого сорбенту при різних умовах (табл. 5.3).

Таблиця 5.3 – Десорбція прокаїну з насиченого КАУ

Елюент	t, °C	$\tau_{\text{заг}}$ , ГОД	$V_{\text{заг}}$ , ДМ <sup>3</sup>	$a_{\text{дес}}$ , МГ/Г	$R_{\text{вилуч}}$ , %
Дистильована вода	18-22	168	0,05	7,1	6
	18-22	168	0,3	14	11,9
0,8 % NaCl	18-22	168	0,05	0,6	0,5
0,01 М HCl	18-22	168	0,05	1,8	1,5
Дистильована вода	70-80	8	0,2	14	11,9
	70-80	24	0,45	29	24,6
Етиловий спирт	18-22	48	0,02	89	75,4

Дистильовану воду при кімнатній температурі і при 70-80 °C використовували, виходячи з уявлення про переважно фізичну адсорбцію



прокаїну на КАУ та можливості видалення частини іммобілізованої біоплівки за рахунок турбулентного гідродинамічного режиму промивання. Вибір розчину 0,8 % NaCl обумовлено можливістю змиву життєздатних мікроорганізмів з рихлої зовнішньої частини біоплівки. Використання 0,01 М розчину HCl пояснюється тим, що розчинність прокаїну в кислому середовищі істотно підвищується, що знижує зміну мольної вільної енергії адсорбції ( $-\Delta G_a^0$ ) внаслідок гідратації. Органічний розчинник – етиловий спирт, крім зниження величини ( $-\Delta G_a^0$ ), повинен добре змочувати поверхню вологого вугілля і мати низьку в'язкість.

При кімнатній температурі найбільшу ефективність десорбції показав етиловий спирт, серед водних систем – дистильована вода. Десорбція прокаїну розчином кислоти виявилася більш ефективною, ніж розчином солі. При технологічно прийнятному співвідношенні об'єму сорбенту до об'єму промивних вод (1:25) ступінь вилучення прокаїну виявився надто малим. Нагрівання елюенту та збільшення об'єму розчину підвищує ступінь вилучення адсорбату.

У випадку біологічної регенерації відпрацьованого сорбенту загальна швидкість процесу лімітується, крім швидкості десорбції, швидкістю мікробіологічної деструкції молекул цільової речовини. Процес біодеструкції прокаїну адаптованими мікроорганізмами, серед яких значну частину складають аеробні бактерії, характеризується високими кінетичними коефіцієнтами (швидкість вилучення прокаїну з обмеженого об'єму розчину становить до 5 мг/дм<sup>3</sup>·год), тому для збереження біоплівки і створення сприятливих умов для функціонування біомаси був обраний м'який режим промивання з аерацією.

Для оцінки ефективності біологічної регенерації використовували два завантаження КАУ, які попередньо були відпрацьовані в динаміці тривалого біофільтрування модельного розчину прокаїну (табл. 5.4).

Таблиця 5.4 – Характеристики біосорберів КАУ-1 та КАУ-2 перед проведенням біорегенерації

Параметр	КАУ-1		КАУ-2	
	I шар	II шар	I шар	II шар
$h$ , м	0,07	0,16	0,07	0,16
$V_b$ , у. о.	7810		7612	
$v$ , дм <sup>3</sup> /год	0,095		0,093	
$C_i$ , мг/дм <sup>3</sup>	14,2	12,2	13,7	11,7
$q_{bs}$ , мг/г	334,2	289,9	354,2	288,9

Примітка.  $h$  - висота фільтруючого шару;  $V_b$  – об'єм модельного розчину, що пройшов через колонку до початку регенерації;  $v$  - швидкість біофільтрування;  $C_i$  – концентрація прокаїну в фільтраті;  $q_{bs}$  - кількість прокаїну, вилученого в шарі БіоАВ.

Режим біорегенерації підтримували протягом 4 та 10 діб для колонок КАУ-2 та КАУ-1, відповідно. З метою біопідсилення роботи мікробіологічної компоненти в колонки КАУ-1 та КАУ-2 вносили по 300 см<sup>3</sup> розчину суспендованої адаптованої біомаси з наступними характеристиками:  $A = 3,1$  мг Р/(мг Б·год),  $B = 1,53$  мг/дм<sup>3</sup>,  $ЗЧ = 45$  мг/дм<sup>3</sup>, мутність = 73 НОМ. Високі значення мутності (90-1120 НОМ), концентрації ЗЧ (74-1022 мг/дм<sup>3</sup>) та ХСК (97-1036 мг О/дм<sup>3</sup>) відпрацьованих регенераційних вод обумовлені в основному змивом зовнішньої пухкої частини біоплівки та наявністю суспендованої біомаси. Крім того, за рахунок створення сприятливих киснево-субстратних умов для розвитку мікроорганізмів по всій висоті фільтруючого шару можна очікувати приросту біомаси, що й знайшло відображення в тенденції до збільшення мутності, вмісту ЗЧ та ХСК у ході процесу біорегенерації.

Сумарна кількість прокаїну, десорбованого в регенераційні розчини та не підданого біодеструкції в процесі біорегенерації, виявилась незначною (до 1 мг/г БіоАВ) порівняно з кількістю прокаїну, вилученого в ході ефективної роботи біосорбера.

Після проведення біорегенераційних процедур з метою перевірки їх ефективності біосорбери було переведено в робочий режим (рис. 5.9).

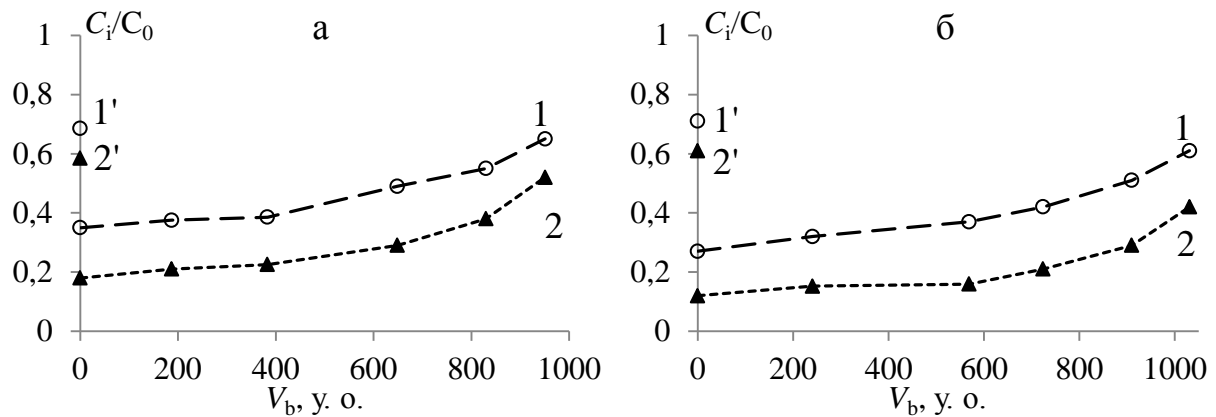


Рисунок 5.9 – Динаміка біофільтрування модельного розчину прокаїну через колонки КАУ-2 (а) та КАУ-1 (б) після біорегенерації: фільтрат після проходження I (1) та II шару (2) БіоАВ

Згідно з отриманими результатами, ефективність очищення води від прокаїну в колонках збільшилась в 2,5 рази після 4-х днів біорегенерації (КАУ-2) та в 3,3 рази після 10-ти днів біорегенерації (КАУ-1). Позитивний ефект від проведеної регенерації позначався при очищенні близько 1000 у.о. вихідного розчину.

Стан біоплівки на поверхні БіоАВ колонок КАУ-1 та КАУ-2 фіксували до та після проведення регенераційних процедур (табл. 5.5).

Таблиця 5.5 – Характеристика змивів біоплівки зі зразків БіоАВ колонок КАУ-1 та КАУ-2

Зразок	Б, мг/г БіоАВ	А, мг Р/мг Б·год	ЗЧ, 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

З табл. 5.5 видно, що концентрація розчинного білку, активність АТФ-ази, а також концентрація ЗЧ та мутність змивів з БіоАВ були значно вищими в першому за ходом модельного розчину шарі завантаження. Максимальна в даній системі концентрація прокаїну та високий вміст розчиненого кисню впливають на розвиток мікробіальної складової БіоАВ.

Одним із значущих ефектів біорегенерації є підвищення деструктивної активності біоплівки, яка зберігається протягом деякого часу (рис. 5.10).

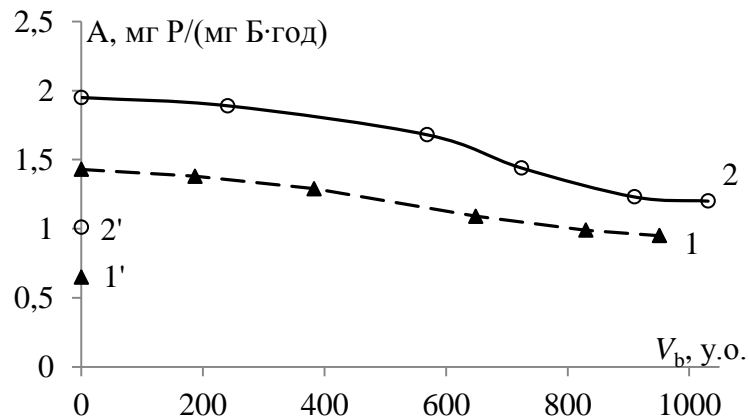


Рисунок 5.10 – Зміна активності АТФ-ази до (1', 2') та після регенерації в ході біофільтрування модельного розчину прокаїну протягом 4-х днів для колонки КАУ-2 (1) та 10-ти днів для КАУ-1 (2)

Після біорегенерації активність біомаси зросла в два рази, що свідчить про збільшення кількості живих мікроорганізмів на поверхні АВ. Безпосередньо після регенерації знизилася концентрація розчиненого білка, що говорить про видалення в процесі регенерації частини біоплівки з АВ.

Для оцінки ефективності регенерації було проаналізовано сорбційні характеристики БіоАВ до та після біорегенерації за йодом та метиленовим блакитним, а також можливість донасичення зерна БіоАВ прокаїном (табл. 5.6). Зразки відпрацьованого БіоАВ в колонках КАУ-1 та КАУ-2 до регенерації фактично однакові. Проведення біорегенерації в незначному ступені збільшило вакантну пористість АВ (приріст ЙЧ 80-32 мг/г).

Таблиця 5.6 – Характеристика БіоАВ до та після біорегенерації

Сорбент	ЙЧ, мг/г	МБ, мг/г	$a_{\text{дон.}}$ , мг/г БіоАВ
КАУ чист.	831	154	-
КАУ насич.	548	124	-
КАУ-1 відпр.	186	64	0,3
КАУ-2 відпр.	181	62	0,1
КАУ-1 реген.	224	71	1,9
КАУ-2 реген.	197	68	1,1

Примітка.  $a_{\text{дон.}}$  – кількість прокаїну, адсорбованого при донасиченні БіоАВ.

Було встановлено, що рівноважно насичене у стерильних умовах АВ має істотно більшу пористість (ЙЧ = 548 мг/г), ніж біологічно активні зразки (185 мг/г), тобто в відпрацьованому сорбенті додатково заблоковано продуктами життєдіяльності мікроорганізмів близько 65 % пористого простору. Для регенерації БіоАВ необхідні операції, що дозволяють звільнити сорбент, в першу чергу, від продуктів життєдіяльності мікроорганізмів. Збільшення тривалості біорегенерації з 4-х до 10-ти днів показувало позитивну динаміку в поліпшенні адсорбційних властивостей АВ (приріст близько 6 % від ЙЧ свіжого АВ).

Так як біорегенерація проводилася у м'яких гідродинамічних умовах, то біоплівка не була повністю змита з зерна АВ, що видно за незначною зміною показника МБ в процесі регенерації порівняно з чистим сорбентом. Збільшення тривалості біорегенерації позитивно позначається на адсорбційних властивостях сорбентів, що і відображує величина  $a_{\text{дон.}}$ .

Таким чином, тривалий позитивний ефект біорегенерації забезпечується в основному за рахунок підвищення активності біоплівки в шарі БіоАВ. Звільнена в результаті біорегенерації адсорбційна ємність може слугувати буфером при коливаннях концентрації цільової речовини у вихідному розчині.

### Висновки до розділу 5:

1. Встановлено можливість ефективного біосорбційного очищення води від левамізолу на БіоАВ при неспроможності його вилучення біофільтруванням на непористих матеріалах. За рахунок біодеструктивної активності біоплівки відбулося підвищення часу захисної дії для I шару завантаження F400 на 84 % порівняно з теоретично розрахованим.

2. При біофільтруванні модельного розчину прокаїну крізь шар АВ у біосорберах КАУ-1 та КАУ-2 час захисної дії шару сорбенту виявився більшим, порівняно з розрахованим за рівнянням Шилова, за рахунок біодеструктивної активності біоплівки. Попередня інокуляція завантаження АВ адаптованою біомасою у колонці КАУ-2 збільшує час захисної дії шару на 430 та 1740 год. для I та II шару, відповідно.

3. Закономірності зміни відносної оптичної густини та ХСК фільтрату при біофільтруванні розчинів ФР крізь шар БіоАВ суттєво відрізняються від динаміки концентрації цільової речовини, та дозволяють застосовувати комплексний підхід до оцінки ефективності очищення води від органічних речовин.

4. Проведена біорегенерація біосорберів КАУ-1 та КАУ-2 протягом 4-х та 10-ти діб позитивно вплинула на адсорбційні характеристики БіоАВ та підсилила деструктивну активність біоплівки в два рази, що підвищило ефективність роботи біосорберів в 2,5 та 3,3 рази, відповідно.

## 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 1-20 % 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 порівняно з контрольною колонкою КАУ-1.

6. Зафіксовано зростання ефективності біосорбційного вилучення прокаїну в 2,5 та 3,3 рази при проведенні послідовної (в доповнення до квазістаціонарної) біорегенерації впродовж 4-х та 10-ти діб. Встановлено часткове (менше 30 %) звільнення адсорбційного простору та підсилення 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-бідеструкторів. 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.



## ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Total Unaudited and Audited Global Pharmaceutical Market 2005 – 2014 [Електронний ресурс] // IMS Health. – 2014. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.imshealth.com/files/web/Corporate/News/Top-Line%20Market%20Data/2014/World%20figures%202014.pdf>.
2. Кирсанов Д. Аптечный рынок Украины по итогам 2014 г. Helicopter View [Електронний ресурс] / Д. Кирсанов. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.apteka.ua/article/321246>.
3. Kümmerer K. Biodegradability of some antibiotics, elimination of the genotoxicity and affection of wastewater bacteria in a simple test / K. Kümmerer, A. al-Ahmad, V. Mersch-Sundermann. // Chemosphere. – 2000. – № 40. – P. 701–710.
4. Койнова І. Вплив фармацевтичних відходів на довкілля та проблеми поводження з ними / І. Койнова, Д. Ковпак. // Вісник Львівського ун-ту, Серія геогр. – 2009. – № 36. – С. 194–199.
5. Наказ МОЗ України № 242 "Про затвердження Правил утилізації та знищення лікарських засобів" від 18.05.2015.
6. Сагайдак-Нікітюк Р. В. Управління відходами в умовах фармацевтичної галузі на підставі логістичного підходу : метод. рек. / Р. В. Сагайдак-Нікітюк, О. В. Посилкіна, Я. Г. Оніщенко. – Харків: Вид-во НФаУ, 2012. – 20 с.
7. Малая медицинская энциклопедия / Гл. Ред.. В. И. Покровский. – Москва: Большая Российская энциклопедия, 1992. – 608 с. – (Лабиринтит – Нефротический синдром; т. 3).
8. Guideline on the Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use [Електронний ресурс] // European Medicines Agency. – 2006. – Режим доступу до ресурсу: [http://www.ema.europa.eu/docs/en\\_GB/document\\_library/Scientific\\_guideline/2009/10/WC500003978.pdf](http://www.ema.europa.eu/docs/en_GB/document_library/Scientific_guideline/2009/10/WC500003978.pdf).

9. Frederic O. Pharmaceuticals in hospital wastewater: Their ecotoxicity and contribution to the environmental hazard of the effluent / O. Frederic, P. Yves. // *Chemosphere*. – 2014. – № 115. – P. 31–39.
10. Єрмакович І. А. Підвищення екологічної безпеки водних об'єктів шляхом запобігання забруднення фармацевтичними речовинами : дис. канд. техн. наук: 21.06.01 / Єрмакович Ірина Анатоліївна – Харків, 2016. – 138 с.
11. Küster A. Pharmaceuticals in the environment: scientific evidence of risks and its regulation / A. Küster, N. Adler. // *Phil. Trans. R. Soc. B*. – 2014. – № 369. – P. 1–8.
12. Drug residues and endocrine disruptors in drinking water: Risk for humans? / E. Touraud, B. Roig, J. P. Sumpter, C. Coetsier. // *International Journal of Hygiene and Environmental Health*. – 2011. – № 214. – P. 437–441.
13. Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production / [J. Fick, H. Söderström, R. H. Lindberg et al.]. // *Environmental Chemistry*. – 2009. – № 28. – P. 2522–2527.
14. An integrated approach for prioritizing pharmaceuticals found in the environment for risk assessment, monitoring and advanced research / D. J. Caldwell, F. Mastrocco, L. Margiotta-Casaluci, B. W. Brooks. // *Chemosphere*. – 2014. – № 115. – P. 4–12.
15. Cardoso O. Factory-discharged pharmaceuticals could be a relevant source of aquatic environment contamination: Review of evidence and need for knowledge / O. Cardoso, J. M. Porcher, W. Sanchez. // *Chemosphere*. – 2014. – № 115. – P. 20–30.
16. Alistair B. B. A. The environmental side effects of medication / B. B. A. Alistair // *EMBO reports*. – 2004. – № 5. – P. 1110–1116.
17. Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Hoje River in Sweden / D. Bendz, N. A. Paxeus, T. R. Ginn, F. J. Loge. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – № 122. – С. 195–204.

18. Determination and fate of oxytetracycline and related compounds in oxytetracycline production wastewater and the receiving river. / [D. Li, M. Yang, J. Hu et al.]. // *Environ. Toxicol. Chem.* – 2008. – № 27. – P. 80–86.
19. Occurrence and distribution of pharmaceutical organic compounds in the groundwater downgradient of a landfill (Grindsted, Denmark). / J. V. Holm, K. Ruegge, P. L. Bjerg, T. H. Christensen. // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – № 29. – P. 1415–1420.
20. *Pharmaceuticals in drinking-water.* – France: World Health Organization, 2012. – 35 p.
21. Виставна Ю. Ю. Фармацевтичні речовини у природних водах: моніторинг та екологічний ризик / Ю. Ю. Виставна, О. Ю. Руско // *Комунальне господарство міст.* – 2011. – № 97 – С. 134–140.
22. Jagoda A. Investigations of the presence of caffeine in the Rudawa River, Kraków, Poland / A. Jagoda, W. Żukowski, B. Dąbrowska // *Environ. Monit. Assess.* – 2015. – № 187. – P. 566–578.
23. Edwards Q. A. Caffeine in surface and wastewaters in Barbados, West Indies / Q. A. Edwards, S. M. Kulikov, L. D. Garner-O’Neale // *SpringerPlus.* – 2015. – № 4. – P. 57–69.
24. *Pharmaceuticals in Tap Water: Human Health Risk Assessment and Proposed Monitoring Framework in China* / [H. W. Leung, L. Jin, S. Wei et al.] // *Environmental Health Perspectives.* – 2013. – № 121. – P. 839–846.
25. Bernard M. Micropollutants in the water of the river Rhône – campaign 2008 / M. Bernard, C. Arnold // *Commission Internationale des eaux du Léman contre les pollutions.* – 2009. – P. 145–155.
26. *Pharmaceuticals in the environment. Results of an EEA workshop.* EEA Technical report. – 2010. – № 1. – 34 p.
27. Irrigation of treated wastewater in Braunschweig, Germany: an option to remove pharmaceuticals and musk fragrances / T.A. Ternes, M. Bonerz, N. Herrmann, B. Teiser // *Chemosphere.* – 2007. – № 66. – P. 894–904.

28. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality / [M. Schrics, V. B. Heringa, M. M. E. Van der Kooi et al.] // *Water Research*. – 2010. – № 44. – P. 461–476.
29. Wedekind C. Fish populations surviving estrogen pollution / *BMC Biology*. – 2014. – № 12. – P. 1–3.
30. Avian scavengers and the threat from veterinary pharmaceuticals / [R. J. Cuthbert, M. A. Taggart, V. Prakash et al.] // *Phil. Trans. R. Soc. B*. – 2014. – № 369. – P. 1–10.
31. Spence P. L. Using caffeine as a water quality indicator in the ambient monitoring program for third fork Creek Watershed, Durham, North Carolina // *Environ. Health Insights*. – 2015. – № 9. – P. 29–34.
32. Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon / [J. L. Sotelo, G. Ovejero, A. Rodriguez et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2014. – № 240. – P. 443–453.
33. Greenhagen A. M. Natural attenuation of pharmaceuticals and an illicit drug in a laboratory column experiment / A. M. Greenhagen, M. E. Lenczewski, M. Carroll // *Chemosphere*. – 2014. – № 115. – P. 13–19.
34. Al-Khazrajy O.S.A. Impacts of compound properties and sediment characteristics on the sorption of pharmaceuticals in aquatic systems / O. S. A. Al-Khazrajy, A. B. A. Boxall // *Journal of Hazardous materials*. – 2016. – № 317. – P. 198–209.
35. Kümmerer K. Antibiotics in the aquatic environment. A review. Part I // *Chemosphere*. – 2009. – № 75. – P. 417–434.
36. Antibacterial medication use during pregnancy and risk of birth defects / [K.S. Crider, M.A. Cleves, J. Reefhuis et al.] // *Arch. Pediatr. Adolesc. Med.* – 2009. – № 163. – P. 978–985.
37. Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming // *Chemosphere*. – 2000. – № 40. – P. 731–739.

38. Aquatic plants exposed to pharmaceuticals: effects and risks / [R. A. Brain, M. L. Hanson, K. R. Solomon, B. W. Brooks] // *Rev. Environ. Contam.* – 2008. – № 192. – P. 67–115.
39. Macrì A. Acute toxicity of furazolidone on *Artemia salina*, *Daphnia magna*, and *Culex pipiens molestus* larvae / A. Macrì, A. V. Stazi, G. Dojmi di Delupis // *Ecotoxicol. Environ. Safe.* – 1988. – № 16. – P. 90–94.
40. Halling-Sorensen B. Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* – 2001. – № 40. – P. 451–460.
41. The veterinary antibiotic oxytetracycline and Cu influence functional diversity of the soil microbial community / [W. D. Kong, Y. G. Zhu, B. J. Fu] // *Environ. Pollut.* – 2006. – № 143. – P. 129–137.
42. Preuß G. Behaviour of some pharmaceuticals during artificial groundwater recharge – elimination and effects on microbiology / G. Preuß, U. Willme, N. Zullei-Seibert // *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* – 2001. – № 29. – P. 269–277.
43. Delorenzo M. E. Individual and mixture effects of selected pharmaceuticals and personal care products on the marine phytoplankton species *Dunaliella tertiolecta* / M. E. Delorenzo, J. Fleming // *Archives of Environmental Contamination and Toxicology.* – 2010. – № 54. – P. 203–210.
44. Prioritisation of veterinary medicines in the UK environment / [A. B. A. Boxall, L. A. Fogg, P. Kay et al.] // *Toxicology Letters.* – 2003. – № 142. – P. 207–218.
45. Сидоров Ю. І. Локальні очисні споруди. // *Біотехнологія.* – 2011. – № 4. – С. 18–28.
46. Шевченко О. О. Застосування біотехнологій для підвищення надійності очистки стічних вод від біогенних елементів / О. О. Шевченко, І. М. Іванова // *Вісник НТУ «ХП»*. Серія: Математичне моделювання в техніці та технологіях. – Харків: НТУ «ХП», 2013. – № 37. – С. 215–222.

47. Membrane bioreactor: Applications and limitations in treating high strength industrial wastewater / [N. S. A. Mutamim, Z.a Z. Noor, M. A. A. Hassan et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2013. – № 225. – P. 109–119.
48. Das S. *Microbial biodegradation and bioremediation*. – London: Elsevier, 2014. – 616 p.
49. Ultimate biodegradation and elimination of antibiotics in inherent tests / 2007a. – № 67. – P. 604–613.
50. Anaerobic inhibition and biodegradation of antibiotics in ISO test schemes [S. Gartiser, E. Urich, R. Alexy, K. Kümmerer] // *Chemosphere*. – 2007b. – № 66. – P. 1839–1848.
51. Bacterial degradation of antibiotic residues in marine fish farm sediments of Uranouchi Bay and phylogenetic analysis of antibiotic-degrading bacteria using 16S rDNA sequences / [T. Maki, H. Hasegawa, H. Kitami et al.] *Fisheries Sci.* – 2006. – № 72. – P. 811–820.
52. Biotransformation of pharmaceuticals in surface water and during waste water treatment: identification and occurrence of transformation products / [C. Boix, M. Ibanez, J. V. Sancho et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2016. – P. 175–187.
53. Fate of drugs during wastewater treatment / [B. Petrie, E. J. McAdam, M. D. Scrimshaw et al.] // *Trends in Analytical chemistry*. – 2013. – № 49. – P. 145–159.
54. Metabolism studies of diclofenac and clofibric acid in activated sludge bioreactors using liquid chromatography with quadrupole – time-of-flight mass spectrometry / [T. Kosjek, E. Heath, S. Pérez et al.] // *Journal of Hydrology*. – 2009. – № 372. – P. 109–117.
55. Caracciolo A. B. *Pharmaceuticals in the environment: biodegradation and effects on natural microbial communities. A review.* / A. B. Caracciolo, E. Topp, P. Grenni // *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*. – 2015. – № 106. – P. 25–36.

56. Klavarioti M. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes / M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos // *Environment International*. – 2009. – № 35. – P. 402–417.
57. Homem V. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices / Vera Homem, Lucia Santos // *Science of the Total Environment*. – 2011. – № 92. – P. 2304–2347.
58. Adams C. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes / [C. Adams, M. Asce, Y. Wang et al.] // *J. Environ. Eng.* – 2002. – № 128. – P. 253–260.
59. Nasirabadi P. S. Membrane processes used for removal of pharmaceuticals, hormones, endocrine disruptors and their metabolites from wastewaters: a review / P. S. Nasirabadi, E. Saljoughi, S. M. Mousavi // *Desalination and Water Treatment*. – 2016. – № 57. – P. 24146–24175.
60. Deborde M. Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment e kinetics and mechanisms: a critical review / M. Deborde, U. von Gunten // *Water Res.* – 2008. – № 42. – P. 13–51.
61. Navalon S. Reaction of chlorine dioxide with emergent water pollutants: products study of the reaction of three b-lactams antibiotics with ClO<sub>2</sub> / S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia // *Water Res.* – 2008. – № 42. – P. 1935–1942.
62. Ikehata K. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review / K. Ikehata, N. J. Naghashkar, M. G. El-Din // *Ozone Sci. Eng.* – 2006. – № 28. – P. 353–414.
63. Arslan-Alaton I. Ozonation of procaine penicillin G formulation effluent. Part I: Process optimization and kinetics / I. Arslan-Alaton, A. E. Caglayan // *Chemosphere*. – 2005. – № 59. – P. 31–39.
64. Postigo C. Transformation of pharmaceuticals during oxidation/disinfection processes in drinking water treatment / C. Postigo, S. D. Richardson // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – № 279. – P. 461–475.
65. Removal of pharmaceutical and personal care products by sequential ultraviolet and ozonation process in a full-scale wastewater treatment plant / [Q.

Sui, J. Huang, S. Lu et al.] // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. – 2014. – № 8. – P. 62–68.

66. Babuponnusamia A. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment / A. Babuponnusamia, K. Muthukumar // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2014. – № 2. – P. 557–572.

67. Shemer H. Degradation of the pharmaceutical metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes / H. Shemer, Y. K. Kunukcu, K. G. Linden // *Chemosphere*. – 2006. – № 63. – P. 269–276.

68. Lee S. Y. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications / S. Y. Lee, S. J. Park // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2013. – № 19. – P. 1761–1769.

69. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review / [M. N. Chong, B. Jina, C.W.K. Chow, C. Saint] // *Water Research*. – 2010. – № 44. – P. 2997–3027.

70. Photocatalytic oxidation of sulfamethazine / [S. Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni, I. Poulios] // *Chemosphere*. – 2005. – № 60. – P. 372–380.

71. Photocatalytic oxidation of the antibiotic tetracycline on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions / [R. Palominos, M. A. Mondaca, A. Giraldo et al.] // *Catal. Today*. – 2009. – № 144. – P. 100–105.

72. A. Kraft Electrochemical Water Disinfection: A Short Review // *Platinum Metals Rev.* – 2008. – № 52. – P. 177–185.

73. Removal of pharmaceuticals from wastewater by electrochemical oxidation using cylindrical flow reactor and optimization of treatment conditions / [B. R. Babu, P. Venkatesan, R. Kanimozhi, C. A. Basha] // *J. Environ. Sci. Health: A Tox. Hazard Subst. Environ. Eng.* – 2009. – № 44. – P. 985–994.

74. Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: kinetics and mechanism / [X. Zhao, Y. Hou, H. Liu et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2009. – № 54. – P. 4172–4179.

75. Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum



and borondoped diamond anodes / [M. Skoumal, R. M. Rodriguez, P. L. Cabot et al. ] // *Electrochim. Acta.* – 2009. – № 54. – P. 2077–2085.

76. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. – К.: Химия, 1990. – 256 с.

77. Когановский А.М, Левченко Т.М, Кириченко В.А Адсорбция растворенных веществ. – К.: Наук. думка, 1977. – 223 с.

78. Critical review in adsorption kinetic models / [H. Qui, L. Lv., B. C. Pan et al.] // *J. Zhejiang Univ. Sci. A.* – 2009. – № 10. – P. 716–724.

79. Sufnarski M. D. The regeneration of granular activated carbon using hydrothermal technology: Thesis Master of science of Engineering / Sufnarski. – Texas, 1999. – 92 p.

80. Суханова Т. Б. Методы регенерации активированных углей, используемых в процессах доочистки биологически очищенных нефтесодержащих сточных вод / Т. Б. Суханова, Ю. В. Куликова // *Вестник ПГТУ.* – 2010. – № 1. – С. 25–31.

81. Aktas O. Bioregeneration of activated carbon: A review / O. Aktas, F. Cecen // *International Biodeterioration & Biodegradation.* – 2007. – № 59. – P. 257–272.

82. Jonge R. J. Bioregeneration of powdered activated carbon (PAC) loaded with aromatic compounds / R. J. de Jonge, A. M. Breure, J. G. van Anandel // *Wat. Res.* – 1996. – № 30. – P. 875–882.

83. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials / [G. Z. Kyzas, J. Fu, N. K. Lazaridis et al.] // *Journal of molecular liquids.* – 2015. – № 209. – P. 87–93.

84. Adsorption of pharmaceuticals from aqueous solutions on synthetic zeolites / [A. Martucci, L. Pasti, N. Marchetti et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2012. – № 148. – P. 174–183.

85. Removal of 12 selected pharmaceuticals by granular mesoporous silica SBA-15 in aqueous phase / [Y. Kim, J. Bae, J. Park, J. Suh et al.] // *Chemical Engineering Journal.* – 2014. – № 256. – P. 475–485.

86. Adsorption of Selected Pharmaceuticals and an Endocrine Disrupting Compound by Granular Activated Carbon. 1. Adsorption Capacity and Kinetics / Z. Yu, S. Peldsuz, P. M. Huck // *Environ. Sci. and Technol.* – 2009. – № 43. – P. 1467–1473.

87. The removal of endocrine disrupting compounds, pharmaceutically activated compounds and cyanobacterial toxins during drinking water preparation using activated carbon-A review / [L. F. Delgado, P. Charles, K. Glucina, C. Morlay] // *Science of the Total Environment.* – 2012. – № 435-436. – P. 509–525.

88. Kinetic study of the adsorption of nitroimidazole antibiotics on activated carbons in aqueous phase / [J. D. Mendez-Diaz, G. Prados-Joya, J. Rivera-Utrilla et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2010. – № 345. – P. 481–490.

89. Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: Kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution / [A. S. Mestre, A. S. Bexiga, M. Proença et al.] // *Bioresource Technology.* – 2011. – № 102. – P. 8253–8260.

90. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review / [J. Rivera-Utrilla, M. Sanchez-Polo, M. A. Ferro-Garcia, G. Prados-Joya] // *Chemosphere.* – 2013. – № 93. – P. 1268–1287.

91. Industrial wastewater treatment by biological activated carbon – A Review / R. K. Singh, S. Vats, P. Tyagi // *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences.* – 2011. – № 2. – P. 1053–1058.

92. Biological activation of carbon filters / [B. Seredynska-Sobecka, M. Tomaszewska, M. Janus, A. W. Morawski] // *Water Research.* – 2006. – № 40. – P. 355–363.

93. Micropollutant removal by attached and suspended growth in a hybrid biofilm-activated sludge process / [P. Fala, P. Longre, J. la Cour Jansen et al.] // *Water research.* – 2013. – № 47. – P. 4498–4506.

94. Simpson D. R. Biofilm process in biologically active carbon water purification // *Water Research.* – 2008. – № 42. – P. 2839–2848.

95. Биофильтрация водного раствора хлорфенола через слои активного угля / [О. В. Забнева, С. К. Смолин, Н. А. Клименко и др.] // Химия и технология воды. – 2013. – № 35. – С. 64–76.
96. Биосорбционное фильтрование нитрофенолов через слои активного угля / [О. В. Забнева, С. К. Смолин, О. Г. Швиденко, Н. А. Клименко] // Химия и технология воды. – 2014. – № 36. – С. 177–186.
97. Bioadsorber efficiency, design and performance forecasting foralachlor removal / [B. N. Badriyha, V. Ravindran, W. Den, M. Pirbazari] // Water research. – 2003. – № 37. – P. 4051–4072.
98. Çeçen F., Aktaş, Ö. Water and Wastewater Treatment: Historical Perspective of Activated Carbon Adsorption and its Integration with Biological Processes. – Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. – 388 p.
99. Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents / [J. Reungoat, B.I. Escher, M. Macova et al.] // Water Research. – 2012. – № 46. – P. 863–872.
100. Biodegradation of persistent organics can overcome adsorption-desorption hysteresis in biological activated carbon systems / [V. Abromaitis, V. Racys, P. van der Marel, R.J.W. Meulepas] // Chemosphere. – 2016. – № 149. – P. 183–189.
101. Understanding the fate of organic micropollutants in sand and granular activated carbon biofiltration systems / [L. Paredes, E. Fernandez-Fontaina, J.M. Lema et al.] // Science of the Total Environment. – 2016. – № 551–552. – P. 640–648.
102. The Performance of Biological Activated Carbon in Removing Pharmaceuticals in Drinking Water Treatment / [W. A. Nugroho, J. Reungoat and J. Keller] // Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation. – 2010. – № 5. – P. 131–141.
103. Quantitative elucidation of the effect of EBCT on adsorption and biodegradation of biological activated carbon filters / C. H. Liang, P. C. Chiang, E.

E. Chang // Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers. – 2004. – № 35. – P. 203–211.

104. Справочник биохимика/ Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. //Пер. с англ. – М.: – Мир, 1991. – 544 с.

105. ДСТУ 2335-93. Вугілля активне КАУ і КАУ-М. Технічні умови.

106. Повышение эффективности очистки воды при помощи активных углей с улучшенными сорбционными характеристиками / [Н. А. Клименко, С. В. Гречаник, В. А. Безпояско, Л. А. Савчина] // Химия и технология воды. – 2013. – № 35. – С. 470–481.

107. Morphological characterization of oxidized and metal impregnated spherical carbons / [O. Czakkel, I. M. Szilagyi, E. Geissler et al.] // Progr. Colloid. Polim. Sci. – 2008. – № 135. – P. 139–147.

108. Size analysis of activated carbons using nitrogen, carbon dioxide and methane adsorption isotherms: experimental and theoretical studies / [A. Aleghafouri, M. Mohsen-Nia, A. Mohajeri et al.] // Adsorption Science & Technology. – 2012. – № 30. – P. 307–316.

109. Влияние углеродного носителя на каталитические характеристики Pd/сибунит и Pd-ga/сибунит в процессе жидкофазного гидрирования ацетилена / [Н. С. Смирнова, Д. А. Шляпин, Ю. В. Суровикин и др.] // Химия твердого топлива. – 2015. – № 49. – С. 14–19.

110. Влияние условий модификации углеродного материала сибунит на изменение его текстуры / [О. Н. Бакланова, О. А. Княжева, В. А. Дроздов и др.] // Химия твердого топлива. – 2015. – № 1. – С. 23–27.

111. Application of methylene blue and iodine adsorption in the measurements of specific surface area by four acid and salt treated activated carbons / [A. U. Itodo, F. W. Abdulrahman, L. G. Hassan et al.] // New York Science Journal. – 2010. – № 3. – P. 25–33.

112. Boehm H.P. Surface oxides and their analysis: a critical assessment // Carbon. – 2002. – № 40. – P. 145–149.

113. Khan M. N. Determination of point zero charge of natural and treated adsorbents / M. N. Khan, A. Sarwar // *Surf. Rev. Lett.* – 2007. – № 14. – P. 461–469.
114. Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon ASTM D4607-94. – 2006. – 5 p.
115. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия. Издательство стандартов, 1974.
116. ГОСТ 4453–74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный [Электронный ресурс]. – URL: <http://gostexpert.ru/gost/gost-4453-74>
117. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М., Марутовский Р. М., Рода И. Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении // М.: Химия, 1983. – 288 с.
118. Nageswara R. N. Removal of amino and nitro-substituted stilbenesulfonic acids from aqueous environment: biosorption and biodegradation by isolated *Aspergillus awamori* (Nakazawa) / R. N. Nageswara, N. Venkateswarlu // *Process biochemistry.* – 2006. – № 41. – P. 1097–1105.
119. Нетрусов А. И., Егорова М. А., Захарчук Л. М. Практикум по микробиологии. – М.: Академия, 2005. – 608 с.
120. Hach DR/850 Colorimeter procedures manual // USA: Hach Company, 2013. – 460 p.
121. Измерительное оборудование для аналитического контроля. WTW. – М.: Экоинструмент, 2005. – 32 с.
122. Hach SensIon 156 portable multiparameter meter manual. – USA: Hach Company, 2001. – 95 p. [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639982446>
123. Лурье Ю. Ю. Унифицированные методы анализа вод. – М.: Химия, 1973. – 376 с.
124. Hach-Handbook, datalogging colorimeter DR/890. – USA: Hach Company, 2005. – 616 p.

125. Практикум по биохимии. / Под ред. С. Е. Северина, А. Г. Соловьевой // М.: Изд. МГУ, 1989. – 509 с.
126. Magic-Knezev A. Optimization and significance of ATP analysis for measuring active biomass in granular activated carbon filters used in water treatment / A. Magic-Knezev, D. van der Kooij // *Water Research*. – 2004. – № 38. – P. 3971–3979.
127. Chromatographic determination of drotaverine hydrochloride and kinetic modeling of the process of its biodestruction in a *R. rhodochrous* culture liquid / [Y. N. Karpenko, A. A. Selyaninov, A. N. Mukhutdinova et al.] // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2014. – № 69. – P. 681–685.
128. Яворский В. А. Планирование научного эксперимента и обработка экспериментальных данных. Методические указания к лабораторным работам / В. А. Яворский. – М.: 2006. – 45 с.
129. Заидель А. Н. Погрешности измерений физических величин / А. Н. Заидель – Л.: Наука, 1985. – 112 с.
130. Зеленцов В. И. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор/ В. И. Зеленцов, Т. Я. Дацко // *Электронная обработка материалов*. – 2012. – № 48. – С. 65–73.
131. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ., 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
132. Кинетические модели при описании сорбции жирорастворимых физиологически активных веществ высокоупорядоченными неорганическими кремнийсодержащими материалами / [О. О. Крижановская, Л. А. Синяева, С. И. Карпов и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – № 15. – С. 784–794.
133. D. Reichenberg Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange // *J. Am. Chem. Soc.* – 1953. – № 75. – P. 589–597.

134. Weber J. W. J. Kinetics of adsorption on carbon from solution / J. W. J. Weber, J. C. Morris // *J. Sanit. Eng. Div.* – 1963. – № 89. – P. 31–60.
135. Ho Y. S. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions // *Scientometrics.* – 2004. – № 59. – P. 171–177.
136. Ho Y.S. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: Review / Y. S. Ho, J. C. Y. Ng, G. McKay // *Separation and purification methods.* – 2000. – № 29. – P. 189–232.
137. Douven S. The range of validity of sorption kinetic models / S. Douven, C. A. Paez, C. J. Gommers // *Journal of colloid and interface science.* – 2015. – № 448. – P. 437–450.
138. Ho Y. S. Review of second-order models for adsorption systems // *Journal of Hazardous Materials.* – 2006. – № 136. – P. 681–689.
139. Javadian H. Application of kinetic, isotherm and thermodynamic models for the adsorption of Co(II) ions on polyaniline/polypyrrole copolymer nanofibers from aqueous solution // *Journal of industrial and engineering chemistry.* – 2014. – № 20. – P. 4233–4241.
140. Sparks D. L. *Kinetics of Soil Chemical Processes* // New York: Academic Press, 1989. – 210 p.
141. Селянинов А. А. Кинетика биодеструкции лекарственных средств – производных фенола, изохинолина и карбоновых кислот / А. А. Селянинов, Е. В. Вихарева // *Российский журнал биомеханики.* – 2010. – № 14. – С. 79–91.
142. Studies in adsorption: A system of classification of solution adsorption isotherms / [C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith] // *Journal of the Chemical Society.* – 1960. – № 3. – P. 3973–3993.
143. Adsorption of pharmaceuticals onto activated carbon fiber cloths – Modeling and extrapolation of adsorption isotherms at very low concentrations / [H. Fallou, N. Cimetiere, S. Giraudet et al.] // *Journal of Environmental Management.* – 2016. – № 166. – P. 544–555.

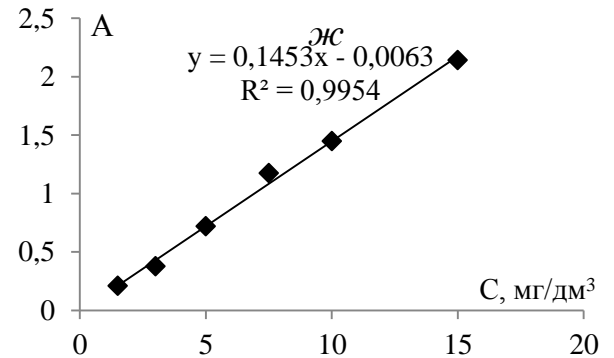
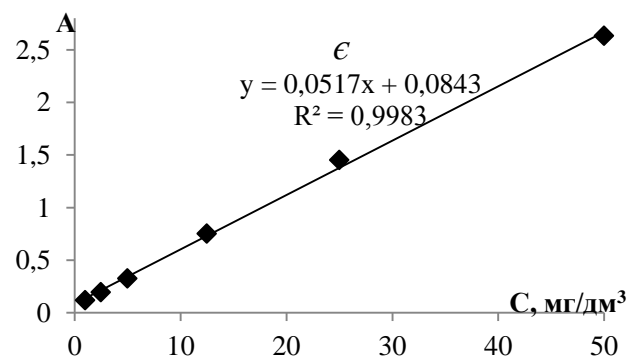
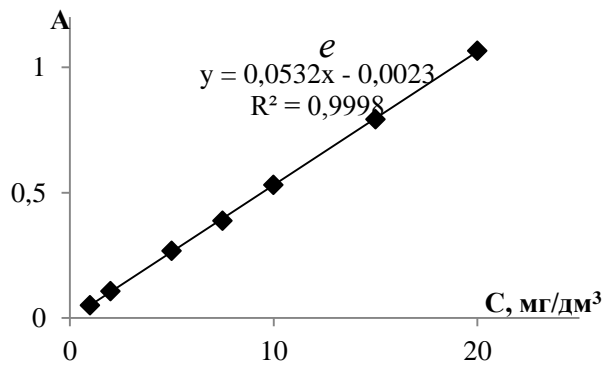
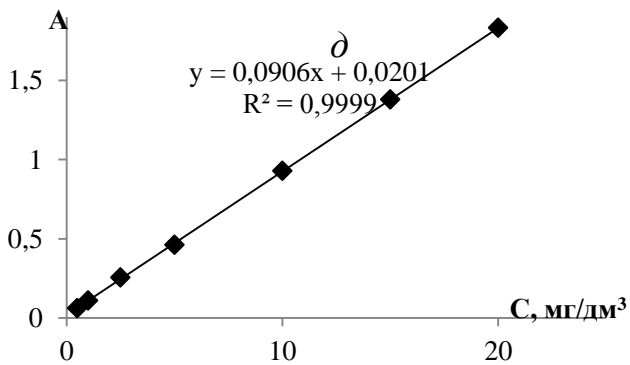
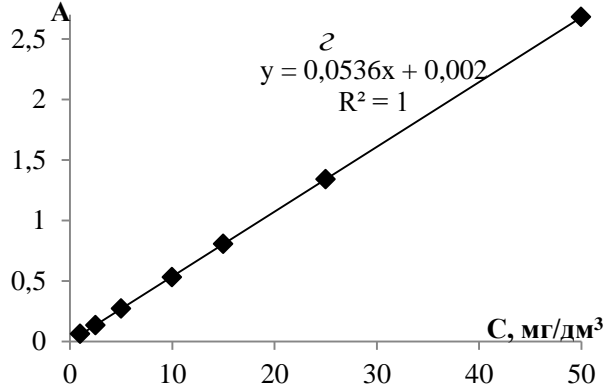
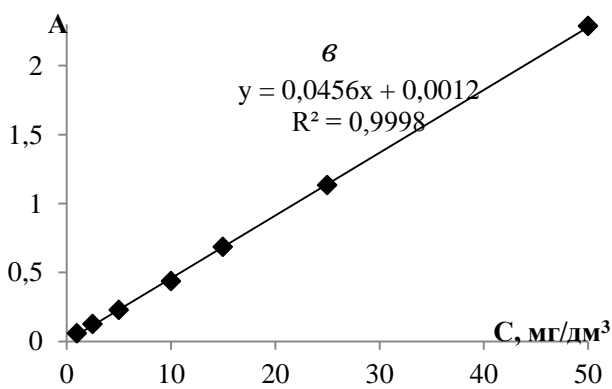
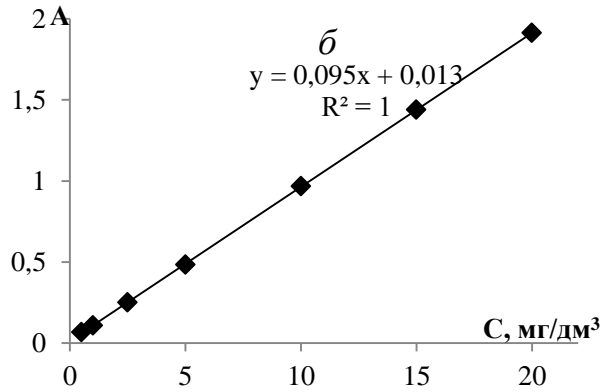
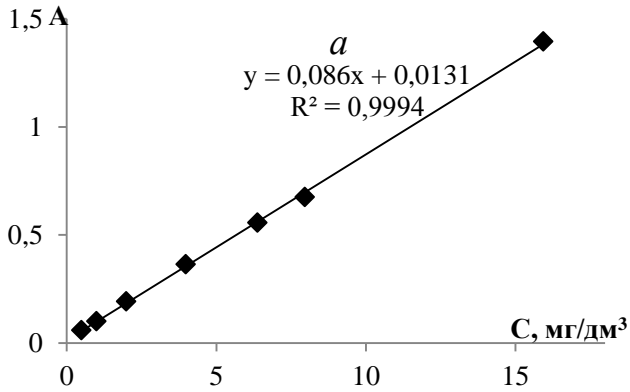
144. Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии // М.: Химия, 1986. – 200 с.
145. In silico assessment of chemical biodegradability / [F. Cheng, Y. Ikenaga, Y. Zhou et al.] // *J. Chem. Inf. Model.* – 2012. – № 52. – P. 655–669.
146. Dickinson N. A. Levamisole: its stability in aqueous solutions at elevated temperatures / N. A. Dickinson, H. E. Hudson, P. J. Taylor // *Analyst.* – 1971. – № 96. – P. 248–253.
147. Biodegradation of caffeine in agricultural soils / [E. Topp, J. G. Hendel, Z. Lu, R. Chapman] // *Can. J. Soil. Sci.* – 2006. – № 86. – P. 533–544.
148. Bacterial degradation of caffeine: A review / [S. Ibrahim, M. Y. Shukor, M. A. Syed et al.] // *Asian Journal of Plant Biology.* – 2014. – № 2. – P. 18–27.
149. Wang D. P. Stability of procaine in aqueous systems // *Analyst.* – 1983. – № 108. – P. 851–856.
150. Badea I. Determination of para-aminobenzoic acid, a degradation product of procaine hydrochloride, by zero-crossing first-derivative spectrometry / I. Badea, D. Moja, L. Vladescu // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – № 374. – P. 51–53.
151. Hanson K. A. Immunomodulatory action of levamisole. I. Structural analysis and immunomodulating activity of levamisole degradation products / K. A. Hanson, D. L. Nagel, M. L. Heidrick // *Int. J. Immunopharmac.* – 1991. – № 13. – P. 655–668.



## ДОДАТКИ

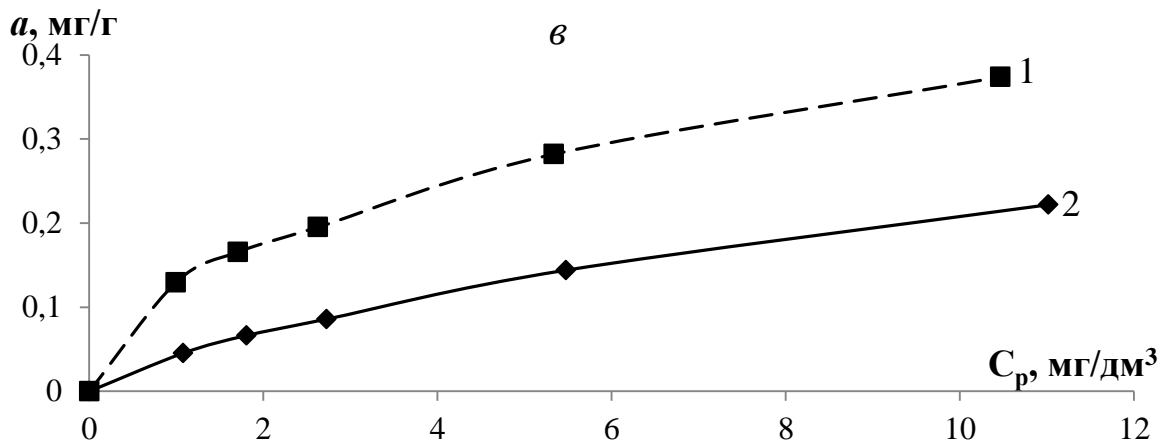
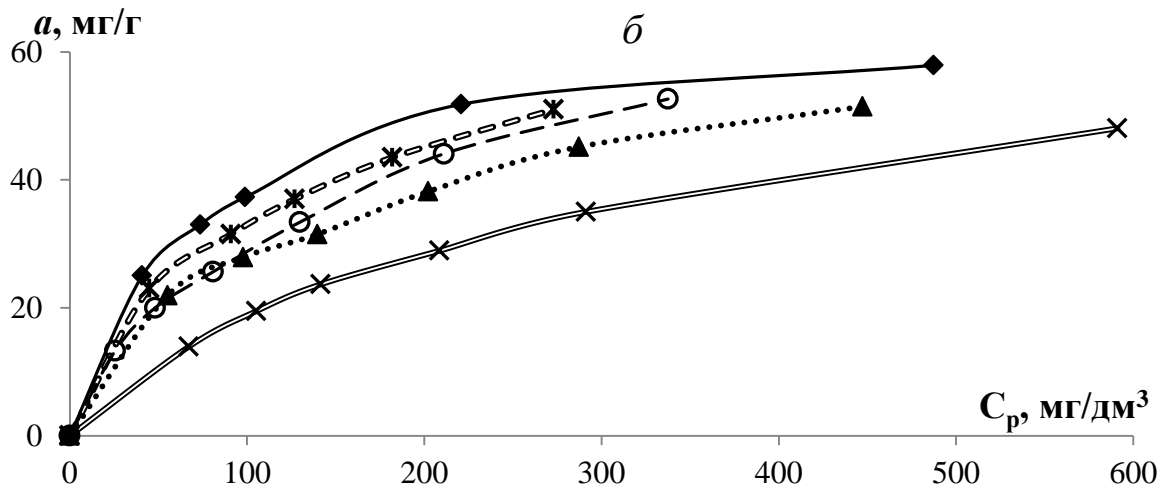
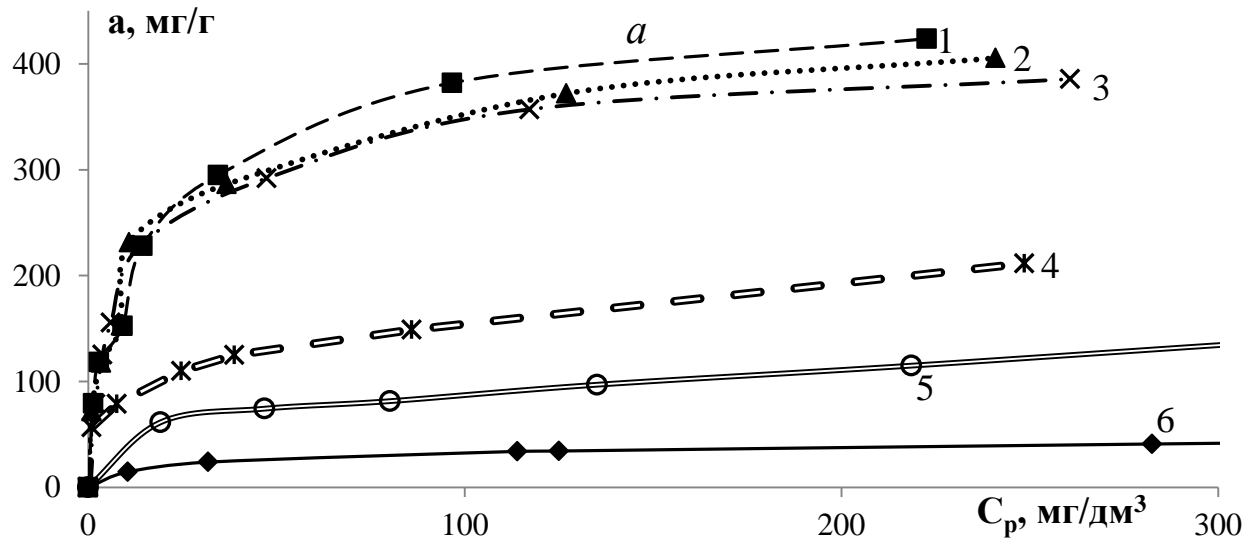
## Додаток 1

Спектрофотометричні калібрувальні графіки п-хлораніліну (а), стрептоциду (б), норсульфазолу (в), прокаїну (г), левамізолу (д), кофеїну (е), бензоату натрію (є) та метиленового блакитного (ж)



## Додаток 2

Експериментальні ізотерми адсорбції п-хлораніліну (а) на F400 (1), K835 (2), КАУ (3), АА (4), 972П (5) та непористій сажі (6); стрептоциду (1), норсульфазолу (2), прокаїну (3), левамізолу (4) та кофеїну (5) на непористій сажі (б); левамізолу з розчину у водопровідній воді (в) на піску (1) та антрациті (2)



## Додаток 3

Криві зміни поверхневого заряду сорбентів F400 (1), K835 (2), КАУ (3), АА (4) та 972П (5)

