



УДК 541.18

## Использование активных углей сорбции ПАВ природного происхождения

Славинская Г.В., Ковалева О.В.

*Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж*

Бычковская Г.И.

*Российский университет кооперации, Москва*

---

### Аннотация

Показана целесообразность применения углей для удаления из воды поверхностно-активных веществ – фульвокислот и гумусовых веществ

---

### Введение

Для создания эффективных методов удаления гумусовых веществ из природных вод необходима информация о химическом составе примесей в воде исходной и обессоленной. Анализ последней предполагает выявление тех компонентов органической природы, которые на действующих установках деионизации не улавливаются в процессе обработки воды.

Такие данные практически отсутствуют в литературе: основные брутто-показатели качества - перманганатная окисляемость (ПО), бихроматная окисляемость (ХПК), содержание общего органического углерода (ООУ).

*Органические вещества в природных водах.* Нами проведен анализ воды 46 источников в разное время года. Результаты исследования некоторых из них в табл. 1.

Из анализа полученных результатов следует:

- в природных водах доминируют гуминовые и фульвокислоты; фульвокислот в 10.-30 раз больше, чем гуминовых; - в воде открытых водоемов веществ органического характера на порядок больше, чем в воде из артезианских скважин; фульвокислоты содержатся в артезианских водах даже при низкой окисляемости и в отсутствие гуминовых кислот;

- после кислотного гидролиза сухого остатка воды (при 120 °С в запаянных ампулах в течение 24 ч) определяется много аминокислот, что является результатом разрушения гумусовых веществ, которые содержат аминокислоты в качестве боковых цепочек.

---

Таким образом, в природных водах присутствуют как электролиты (например, ГК, ФК, органические кислоты), так и неэлектролиты (сахара, эфиры и т.д.). Из этого следует, что методы удаления из воды гумусовых кислот и других органических примесей должны выбираться в каждом конкретном случае с учетом характера присутствующих в ней веществ.

Таблица 1. Содержание органических веществ в природных водах

Город. Источник.	ПО, мг О <sub>2</sub> / Дм <sup>3</sup>	ГК, мкг/ дм <sup>3</sup>	ФК, мкг/ дм <sup>3</sup>	Ами- ны, мкг N/ дм <sup>3</sup>	Аминокислоты, Мкг-экв N/дм <sup>3</sup>		Саха- ра, мкг/ дм <sup>3</sup>	Эфи- ры, мкг- экв/дм <sup>3</sup>	Карбон. кис- лоты, мкг- экв/дм <sup>3</sup>
					Свобо- дные	В гид- роли- затах			
Запорожье	9,3	450	13500	12	4	83	-	142	16
Москва	9,0	440	13400	-	5-6	123	-	112	17
Таллин	4,8	260	5700	-	10	55	-	102	21
Воронеж	1,2- 2,2	12- 46	1100- 2400	0,5	7-22	55-146	700	85-95	8-13
Р. Усманка	4-13	200- 500	9600- 16400	3-4	25-40	170- 295	330- 680	85	30
С.-Петербург	6-10	340- 540	9800- 10000	-	6-11	40-120	260- 780	100	20
Киев	1,0	0	550	-	5,7	67,5	380	85	16,2
Рязань, артез.	0,9	0	1070	-	-	-	-	-	13
Р. Ока	7,0	214	6600	-	50	234	760	-	19
Красноярск	2,2	57	2275	-	27	112	287	-	20,2
Р. Вятка	5-16	800	26000	-	18-35	130	1250	20-40	20-30
Питкяранта	9-13	-	12000	-	19	140	1600	32	10
Зеленоград	0,9	-	4750	-	25	96	680	15	-
Новгород	15	800	4000	-	4	140	2000	-	80-100

Традиционное использование активных углей для очистки природных вод от окрашенных веществ имеет место и в настоящее время. О масштабах использования АУ, например, в Японии, говорит тот факт, что в установках очистки воды (по данным за 1991 г) загружено в сумме 21000 тонн АУ [1]. Процессам применения АУ посвящено много подробных статей и монографий [2-9]. Обзор применения активных углей при очистке природных вод питьевого назначения представлен авторами [10]. В соответствии с теорией, более интенсивно поглощаются активным углем гуминовые кислоты с низкой молекулярной массой и небольшим содержанием гидрофильных функциональных групп [11-12]. Мнения о перспективности использования активных углей (АУ) для удаления ГК и ФК неоднозначны. Так, в [13-14] в результате проведенных исследований установлено, что ГАУ (гранулированные АУ) обладают широким адсорбционным спектром действия и в течение длительного времени способны поглощать 25-30 % природных органических примесей, в том числе и высокомолекулярные гуминовые кислоты. Отмечается, что синтетические загрязнения при этом сорбируются несколько хуже. В то же время авторы [15] установили, что испытанные ими АУ хорошо поглощают фенол, но совсем не сорбируют гуминовые кислоты.

Для выяснения влияния ряда активных углей на содержание органических примесей гумусового и негумусового характера проведено данное исследование.

Для предварительной оценки органоемкости активных углей (табл. 2) проводили эксперименты в динамических условиях. При этом исходили из того, что в таком режиме проявятся не только равновесные, но и кинетические характеристики образцов АУ.

Таблица 2. Характеристика активных углей [1, 6, 16]

Показатель	АГ-2	АГ-3	АГ-5	АР-3	АР-5	СКТ
$V_{\Sigma}, \text{см}^3/\text{г}$	0,60	0,8	0,8-0,9	0,70	0,7	0,98
$V_{\text{ми}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,30	0,18	-	0,33	-	0,51
$V_{\text{п}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,05	-	-	0,07	-	0,20
$V_{\text{ма}}, \text{см}^3/\text{г}$	0,25	-	-	0,30	-	0,27
$S_{\text{п}}, \text{м}^2/\text{г}$	33	-	-	48	-	108
Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{м}^3$	-	3111	4714	-	-	-

Здесь  $V_{\Sigma}$  - общий объем пор,  $V_{\text{ми}}$  - объем микропор,  $V_{\text{п}}$  - объем переходных пор,  $V_{\text{ма}}$  - объем макропор,  $\text{см}^3/\text{г}$ ;  $S_{\text{п}}$  - удельная поверхность переходных пор,  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Перманганатная окисляемость (ПО) артезианской воды после обработки активными углями ( $V_{\text{АУ}}=200 \text{ см}^3$ ; высота слоя  $h=100 \text{ см}$ ; скорость потока  $u=5 \text{ м/ч}$ ) указана в табл. 3.

Из данных табл. 2 следует, что заметный эффект очистки артезианской воды обеспечивают угли АГ-2 и АР-3, несмотря на самый низкий суммарный объем пор: через них пропущен больший объем воды до проскока 20 % примесей в фильтрат.

Таблица 3. Сорбция органических примесей артезианской воды активными углями

Марка Угля	ПО ( $\pm 0,15$ ), $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$		Сорбция, %	Пропущено воды $V, \text{дм}^3/\text{дм}^3$	Емкость поглощения, $\text{мг O}_2/\text{г}$
	Вода	Фильтрат			
АГ-2	1,68	0,56	66,6	210	0,24
АГ-3	1,76	0,84	52,6	60	0,06
АГ-4М	2,32	0,95	59,4	30	0,04
АГ-5	1,76	1,04	40,9	70	0,05
АР-3	1,46	1,08	25,2	100	0,27
АР-5	1,68	0,95	41,6	100	0,14
СКТ	1,66	1,10	33,0	60	0,04

При сорбции гумата натрия невской воды из модельного раствора ( $\text{СГК}=14,2 \text{ мг/дм}^3$ ) ряд сорбента имеет вид: АГ-2 > КАД > АГ-3 > БАУ > АР-5 > АР-3 (рис. 4.1, где  $D$  - оптическая плотность раствора,  $t$  - время контакта фаз).

Несовпадение этого ряда с данными табл. 3 говорит о том, что испытанные образцы отличаются сорбцией как к собственно ГК, так и к другим органическим веществам, присутствующим в воде. Очевидно, уголь АГ-2 сочетает высокую органоемкость как к гумусовым, так к другим примесям природной воды с хорошими кинетическими свойствами.

Результаты фильтрации речной воды в паводковый период через слой угля АГ-2 ( $h=40 \text{ см}$ ,  $u=3 \text{ м/ч}$ ) оценивали определением ПО и величины химического поглощения кислорода - ХПК, (бихроматная окисляемость). Принято считать, что первый показатель характеризует количество легко окисляющихся веществ, второй - всех примесей, в том числе и трудно окисляющихся. Усредненные данные анализа фильтрата в табл. 4.

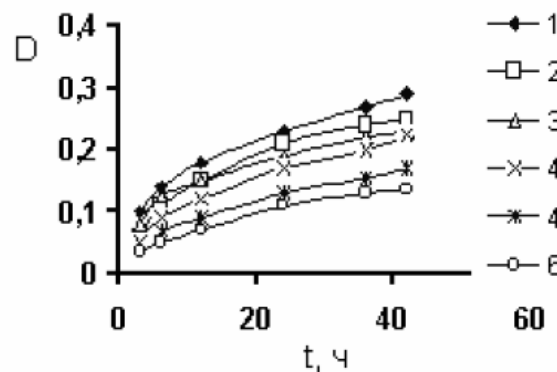


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции гуминовых кислот активными углями: 1 – АГ-2; 2 – КАД; 3 – АГ-3; 4 – БАУ; 5 – АР-5; 6 – АР-3

Таблица 4. Адсорбция органических веществ активным углем АГ-2 из речной воды

Река	V, дм <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup>	ПО, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>		Эффект. очистки, %	ХПК, мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>		Эффект. очистки, %
		Вода	Фильтрат		Вода	Фильтрат	
Воронеж	540	7,3	6,5	11,0	16,2	9,7	40,3
Воронеж	110	7,3	5,2	28,8	16,2	10,0	38,2
Нева	116	7,6	1,7	77,5	23,0	4,1	82,4

На примере очистки воды рек разных регионов показано (табл. 4), что легко окисляющиеся вещества в этих водах обладают разной способностью к поглощению активным углем. При одинаковой исходной величине ПО высокий эффект очистки невской воды дает основание для вывода о том, что содержащиеся в ней примеси скорее всего представлены неэлектролитами, так как электролиты всегда хуже взаимодействуют с АУ в силу гидратированности ионов. Возможно, что органические вещества воды р. Воронеж являются или сильно ионизированными соединениями, или имеют более высокую молекулярную массу, чем и объясняется низкий эффект действия АУ.

В связи с высоким значением ХПК невской воды исследовали возможность ее более глубокой очистки повторной фильтрацией через слой свежего угля АГ-2. Оказалось, что величина ПО не изменилась, а значение ХПК уменьшилось на 50 %. То есть в первой колонке легко окисляющиеся примеси, которых в исходной воде много, составляли трудно окисляющимся веществам (в том числе гуминовым и фульвокислотам) заметную конкуренцию. Их поглощение вторым слоем АУ-2 стало возможным в результате хроматографического разделения примесей в первой колонке.

Качество невской воды исходной и пропущенной через АУ оценивали по поглощению света в УФ-области спектра в интервале длин волн 220-300 нм. Электронные спектры поглощения воды и фильтрата представляют собой плавно понижающиеся кривые (рис. 2). Интенсивность поглощения резко снижается после контакта воды с АУ как в первом, так и в сотом попущенном объеме воды.

Таким образом, эксперимент с контролем по легко определяемым показателям ПО и ХПК фильтрата позволяет делать весьма важные выводы о характере удаляемых сорбентом веществ. Можно считать уголь АГ-2 более

перспективным для кондиционирования невской воды и мало подходящим для очистки воды р. Воронеж.

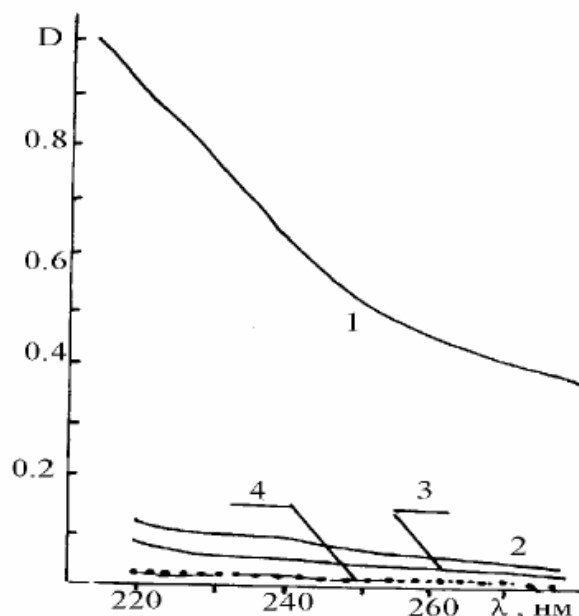


Рис. 2. Электронные спектры поглощения невской воды (1), первого (4), тридцатого (3) и сотого (2) объемов фильтрата через уголь АГ-2

Следует отметить, что эффективность действия АУ в отношении примесей речной воды зависит от времени года, так как качественный и количественный состав “органики” меняется, особенно в периоды весеннего и осеннего паводков (рис. 3). При эксплуатации установок обессоливания воды необходимо иметь в виду возможное уменьшение органоемкости активных углей вследствие сезонных колебаний качества воды открытых водоемов, поэтому при разработке процесса очистки целесообразно исходить из максимального содержания примесей органического характера в воде. Степень зависимости эффективности сорбции органических веществ от времени контакта фаз определена не только в кинетическом опыте в статическом режиме (рис. 4.1), но и в динамических условиях при фильтрации воды р. Воронеж через уголь марки АГ-2 ( $v=100 \text{ см}^3$ ,  $h=50 \text{ см}$ ) при разной скорости фильтрации воды (рис. 4)

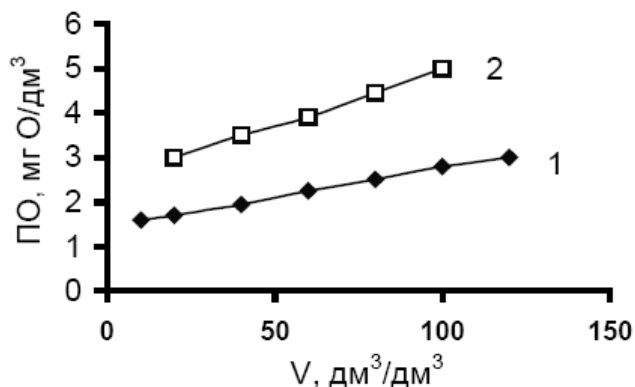


Рис. 3. Изменение перманганатной окисляемости невской воды (ПО  $9,4 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ ) при фильтрации через уголь АГ-2 в летний (1) и зимний (2) периоды

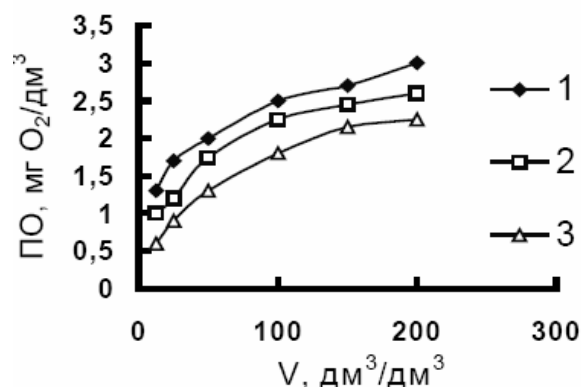


Рис. 4. Перманганатная окисляемость воды в зависимости от скорости фильтрации через активный уголь АГ-2: 1 - 10; 2 - 5; 3 - 3 м/ч

Результаты анализа средних проб фильтрата сведены в табл. 5.

Таблица 5. Эффективность очистки воды\* активным углем АГ-2 при разной скорости потока

ц, м/ч	$V, \text{дм}^3/\text{дм}^3$	ПО, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	Эффект. очистки, %	ХПК, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	Эффект. очистки, %
3	200	1,7	63,2	14,1	38,9
5	180	2,2	52,2	15,2	33,2
10	180	2,6	43,5	19,4	14,9

\* ПО - 4,6  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ ; ХПК - 22,8  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$

Для уточнения оптимальных условий адсорбции исследована зависимость поглощения примесей речной воды углем АГ-2 от его дисперсности (табл. 6).

Таблица 6. Эффективность очистки воды р. Воронеж\* активным углем АГ-2 разного зернения

АГ-2 разного зернения					
Размеры гранул, мм	ПО, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	Эффект. очистки, %	ХПК, $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$	Эффект. очистки, %	$V, \text{дм}^3/\text{дм}^3$
2,0-2,5	2,0	60	6,1	63	480
1,0-1,5	1,6	68	6,0	64	480
0,5-1,0	1,1	78	5,3	68	480
< 0,25	0,8	84	3,7	77	1300

\* ПО - 5,0  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$ ; ХПК - 16,4  $\text{мг O}_2/\text{дм}^3$

Очевидно преимущество сорбции органических примесей более мелкими фракциями угля. В случае легко окисляющихся компонентов (по ПО) в крайних позициях размера зерен оно составляет 24 %. В отношении трудно окисляющихся веществ разница в сорбции меньше - 14 %. По гидродинамическим причинам самая мелкая, хотя и самая эффективная фракция, очевидно, не может быть использована в фильтрах. Оптимальный размер частиц в двух средних фракциях: 0,5-1,5 мм.

Влияние размера частиц АУ на адсорбцию оценено также на примере поглощения АУ гумата натрия невоской воды из модельного раствора ( $C_0=15,0 \text{ мг/дм}^3$ ) в статических условиях (рис. 5) за 1 ч.

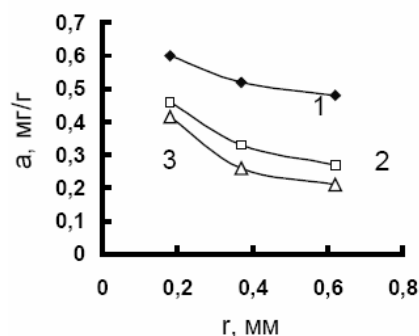


Рис. 5. Адсорбция гумата натрия активными углями в зависимости от размера зерен: 1 - БАУ; 2 - КАД; 3 – АГН

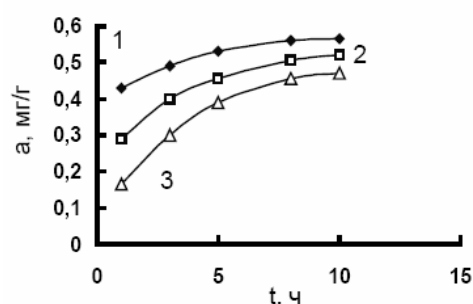


Рис. 6. Кинетические кривые адсорбции гумата натрия углем БАУ разного зернения: 1 - 0,18; 2 - 0,37; 3 - 0,63 мм

Кроме того, методом ряда навесок получены кинетические кривые адсорбции гумата натрия на активном угле БАУ разного зернения (рис. 6).

Судя по рис. 6, влияние степени дисперсности частиц АУ наиболее заметно сказывается в начальный момент адсорбции. При увеличении степени заполнения гуматом натрия АУ преимущество мелких фракций поглотителя нивелируется.

Таким образом, известная тенденция роста скорости адсорбции с увеличением площади поверхности твердой фазы отмечена как в отношении всей суммы примесей речной воды (табл. 6), так и при адсорбции собственно гумата натрия активными углями (рис. 5, 6). При этом увеличивается не только эффективность действия АУ, но и возрастает объем очищенной воды.

Все вышеописанные эксперименты проведены при температуре 18,20 °С. Однако температура обрабатываемой воды может колебаться в обе стороны в зависимости от технологии ее обработки, характера водоисточника (открытый водоем или артезианская скважина), времени года. В связи с этим представлялась полезной информация о влиянии температуры на сорбционный процесс, так как этот параметр можно регулировать в производственных условиях. Зависимость адсорбции исследовали в статических условиях при температуре 4,6; 20,22 и 48,50 °С. Активный уголь СКТ (фракция 1,0-1,5 мм) в течение двух часов при постоянном перемешивании выдерживали в растворах гумата натрия с концентрацией 0,33 и 6,30 мг/дм<sup>3</sup>. Кривые зависимости поглощения последним активным углем показаны на рис. 7.

Видно, что снижение температуры от 20 до 0 °С мало влияет на величину адсорбции, а повышение  $T$  до 45 °С – уменьшает поглощение сорбтива. Данная

закономерность характерна для систем, в которых доминирует молекулярный механизм поглощения сорбтива [231, 233]. Обычно он имеет место при взаимодействии неэлектролитов с поверхностью АУ. Следовательно, если электролиты перевести в неионизированное состояние, то можно ожидать увеличения сродства удаляемого вещества к адсорбенту.

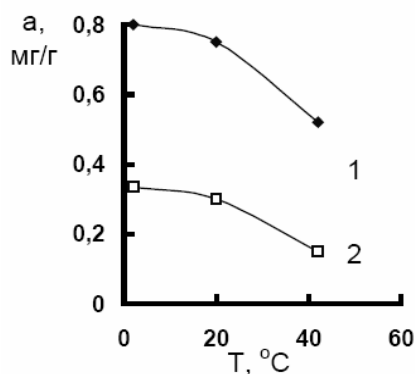


Рис.7. Зависимость адсорбции гумата натрия активным углем СКТ-ВТУ-2 от температуры воды из растворов с концентрацией: 6,3 (1) и 0,3 (2) мг/дм<sup>3</sup>

Влияние рН на адсорбцию примесей исследовали в динамических условиях, пропуская речную воду с рН от 2 до 9 через загрузку активного угля АГ-2 ( $v=100$  см<sup>3</sup>,  $h=40$  см,  $u=3$  м/ч). Усредненные значения ПО фильтрата при разных значениях рН исходной воды показаны на рис. 8.

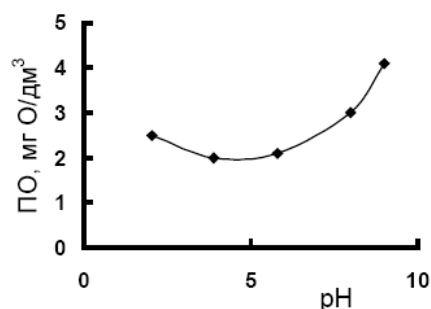


Рис. 8. Зависимость перманганатной окисляемости фильтрата от рН речной воды при фильтрации через уголь АГ-2

Проскок примесей в фильтрат минимален в интервале рН  $\sim 4,6$ . Отметим, что окисляемость фильтрата в щелочной области рН почти в два раза выше, чем в слабокислой среде. Видно, что перевод гумусовых кислот в форму аниона более существенно уменьшает органоемкость АУ. Кроме того, динамический опыт показал, что от значения рН среды зависит не только качество, но и количество обработанной воды: в кислой среде ее объем равен 800-900, при рН  $\sim 9$  - всего 160 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>.

В соответствии с теорией, более интенсивно активными углями поглощаются гуминовые кислоты с низкой молекулярной массой и небольшим содержанием гидрофильных функциональных групп [41]. Вышесказанное наводит на мысль, что анионы гумусовых кислот, вероятно, более гидратированы, чем катионы. Максимальная поглощательная способность АУ проявилась при рН  $\sim 4$ . Отметим, что рН изоэлектрической точки гуминовых веществ лежит в этой области (3,8.4.5) [17].



Следовательно, гумусовые кислоты лучше адсорбируются активным углем в состоянии цвиттер-иона.

Из этого обстоятельства следует важный практический вывод: если активный уголь предназначен для удаления гумусовых веществ, в процессе предварительной коагуляции сырой воды осветленная вода не должна защелачиваться. Можно обоснованно прогнозировать низкую адсорбционную емкость активного угля, если вода обрабатывалась известкованием или умягчалась Na-катионированием. Такой же результат применения АУ можно ожидать и в случае природных вод бикарбонатного типа, рН которых достигает значений 8,0.8,5.

Очевидно, благоприятные условия для очистки воды от гумусовых образований активными углями обеспечиваются коагуляцией примесей сульфатом алюминия, когда рН осветленной воды понижается до 4,0.5,0.

Таким образом, проведенная серия экспериментов показала, что применение активных углей при подготовке воды не обеспечивает глубокой очистки от органических веществ гумусовой природы. Сорбируемость ГК и ФК увеличивается при понижении температуры воды и ее рН, а также при увеличении степени дисперсности АУ и уменьшении скорости потока. Так как органическая компонента примесей природных вод складывается из веществ разных классов, необходимо выбирать марку АУ только после экспериментальной проверки его пригодности для очистки воды конкретного источника.

### Список литературы

1. Suzuk Masayuki // *Kodao Yosui=Ind. Water*. 1991. № 393. S. 45.
2. Когановский А.М. Адсорбция и ионный обмен в процессах водоподготовки и очистки сточных вод / А.М. Когановский. Киев: Наукова думка, 1983. 240 с.
3. Когановский А.М., Клименко Н.А. Физико-химические основы извлечения поверхностно-активных веществ из водных растворов и сточных вод / А.М. Когановский, Н.А. Клименко. Киев: Наукова думка, 1978. 174 с.
4. Кинле Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. Л.: Химия, 1984. 216 с.
5. Когановский А.М. Адсорбция растворенных веществ / А.М. Когановский, Т.М. Левченко, В.А. Кириченко. Киев: Наукова думка, 1977. 224 с.
6. Адсорбция органических веществ из воды / А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. Л.: Химия, 1990. 256 с.
7. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды / А.Д. Смирнов. Л.: Химия, 1982. 168 с.
8. Sander Richard. Effekt of prechlorination on activated carbon adsorption / Richard Sander // *J. Environ. Patol., Toxikol. and Oncol*. 1987. №. 7-8. P. 339.
9. Randtke S. Organic contaminant removal by coagulation and related process combinatios / S. Randtke // *J. Amer. Water Works Assoc*. 1988. Vol. 80, № 5. P. 40-49.
10. Тимошенко М.Н. Применение активных углей в технологии очистки воды и сточных вод / М.Н. Тимошенко, Н.А. Клименко // *Химия и технология воды* . 1990. Т. 12, № 8. С. 727-738.

- 
11. Matsui Yoshihiko // Mizu kankyo gakkaiishi = J. Jap. Soc. Water Environ. 1993. Vol. 16, № 7. P. 497.
  12. Caizo P.R. Design and operational experiences with activated carbon adsorbers: treatment of delaware river water / P.R. Caizo, I.H. Suffet, P. James // Proc. 41st. Innd. Waste Conf. - West Lafayette, 1982. № 7/8. P. 289-317.
  13. Matsui Yoshihiko, Kamei Tasuku // Mizu kankyo gakkaiishi = J. Jap. Soc. Water Environ. 1993. Vol. 16, № 7. C. 497-506.
  14. Stevens A.A. Removal of higher molecular weight organic compounds by the granular activated carbon adsorption unit process // J. Environ. Pathol., Toxicol. and Oncol. 1987. Vol. 7, № 7-8. P. 363 - 372.
  15. Meghea Aurelia. Adsorptia impurificat orilor organici din apele de alimentare / Aurelia Meghea // Hidrotehnica. 1987. Vol. 32, № 12. P. 462-464.
  16. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении // А.М. Когановский, Н.А. Клименко, Т.М. Левченко и др. М.: Химия, 1983. 288 с.
  17. Шкроб М.С. Водоподготовка / М.С. Шкроб, В.Ф. Вихрев. Л.: Энергия. 1966. 416 с.122.

**The utilization of active carbons for the sorption of natural surface active substances**

Slavinskaya G.V., Kovaleva O.V.  
*Voronezh State architectural university, Voronezh*  
*Russian university of cooperation, Moscow*

The feasibility of active carbons utilization for the removal of the surface active substances (fulvic acids and humic substances) is shown.