

РОЛЬ ГУМУСОВИХ РЕЧОВИН У ПРОЦЕСАХ ПІДГОТОВКИ ВОДИ (ОГЛЯД)

Огляд присвячено ролі гумусових речовин у процесах підготовки води для питних і технічних цілей та ефективність використання активного вугілля для їх вилучення.

Наявність у воді джерел питного водопостачання гумусових речовин істотно ускладнює технологію знезаражування питної води хлором і препаратами, що містять активний хлор, оскільки в процесі хлорування утворюються хлорорганічні низькомолекулярні сполуки, токсичні вже в мікродозах внаслідок постійного використання такої питної води. Серед продуктів хлорування гумусових речовин було виявлено сполуки, для яких характерні мутагенні та канцерогенні властивості [1–16].

Ось чому поширене на практиці водоочищення прехлоруванням річкової води з метою поліпшення умов очищення води коагулянтами варто, очевидно, виключити з технології очищення природних вод, для яких характерні висока кольоровість та висока окислюваність. Однак цього

може виявитись недостатньо, тому що у воді навіть після її обробки коагулянтами або флокулянтами і фільтруванням через шар кварцового піску на швидких фільтрах залишаються низькомолекулярні фракції гумусових речовин, в основному фульвокислоти.

У [5–6] наведено дані про вміст гумусових і фульвокислот у питній воді, отриманій з річкової води і з води підземних джерел м. Томська. Так, у березні–квітні в питній воді, отриманій з річкової, вміст гумінових кислот був у межах (0,1–4,6) мг/дм³, вміст фульвокислот коливався від 1,1 мг/дм³ (у березні) до 6,3 мг/дм³ (у квітні). Вміст загального органічного вуглецю (ЗОВ) при цьому в березні коливався від 2,8 мг/дм³ до 10 мг/дм³, а в квітні досяг 80 мг/дм³.

У воді р. Дніпра вміст ЗОВ часто сягає 50 мг/дм³. У результаті підготовки питної води за технологією, прийнятою на водопроводі м. Києва та інших міст України (прехлорування, обробка сульфатом алюмінію, освітлення, механічне фільтрування через пісок і постхлорування чи постозонування), у воді залишається близько 20–30 % ЗОВ, не менше 90 % якого – це вуглець фульвокислот.

При підготовці деіонізованої води для підприємств енергетики проблема якомога повнішого видалення органічних речовин гумусової природи також є однією з найважливіших. У парових казанах високого тиску під впливом процесів термолізу з гумусових речовин утворюються низькомолекулярні органічні кислоти (мурашина, оцтова й ін.), сильно дисоційовані в цих умовах. Незважаючи на низькі концентрації цих сполук, вони є причиною інтенсивної корозії металевих поверхонь.

Найнадійнішим методом очищення природних вод від розчинених органічних речовин на даний час є фільтрування води через досить товсті шари активного вугілля [17, 18]. Кількість водопроводів у країнах Західної Європи і США, обладнаних адсорбційними фільтрами, помітно збільшується. Наприклад, починаючи з 1985 року кількість таких водопровідних станцій у Великобританії збільшилася від 4 до 30, тобто майже у 8 разів [19].

У [20] наведено порівняльні дані щодо питомої витрати активного вугілля при очищенні від органічних речовин води р. Десни активним вугіллям з різним вмістом пор, доступних для сорбції молекул водяного гумусу, в основному фульвокислот. Величини загальної поверхні ($S_{\text{БЭТ}}$) активного вугілля Акант-мезо ($S_{\text{БЭТ}} = 950 \text{ м}^2/\text{г}$) і АГ-3 ($715 \text{ м}^2/\text{г}$) досить близькі, але при цьому поверхня пор з ефективним радіусом більше 1 нм в Акант-мезо становить приблизно $320 \text{ м}^2/\text{м}$, а в АГ-3 лише $50\text{--}60 \text{ м}^2/\text{м}$. Відповідно до цього питома витрата активного вугілля Акант-мезо виявилася рівною $0,15 \text{ кг}/\text{м}^3$, а АГ-3 – $0,7 \text{ кг}/\text{м}^3$, тобто майже в 5 разів більшою. Нами показано, що для зниження окислюваності деснянської води від 7,0 до $2,5 \text{ мг}/\text{дм}^3$ питома витрата активного вугілля АГ-3 приблизно дорівнює $1 \text{ кг}/\text{м}^3$, тоді як витрата вугілля Акант-мезо і Фільтрасорб 300 становить лише $0,3 \text{ кг}/\text{м}^3$ [21]. При кольоровості дніпровської води 68 град одержання води з кольоровістю 20 град вимагає витрати вугілля Фільтрасорб 300 $0,6 \text{ кг}/\text{м}^3$, а Аканта-мезо – $0,4 \text{ кг}/\text{м}^3$. При кольоровості дніпровської води 48 град доза вугілля Фільтрасорб 300 у $0,25 \text{ кг}/\text{м}^3$ забезпечує зниження кольоровості води до 20 град, а така ж доза вугілля Акант-мезо знижує кольоровість води до 16 град [22].

У [23] наведено результати фільтрування в порівняних умовах водопровідної води м. Києва (переважно дніпровської) через промислове активне вугілля ряду марок. Для порівняння було використано активне вугілля АГ-3 і БАУ-А (Росія), АУА-К (Україна) і TL-830 (США). Поверхню щодо великих пор цього вугілля оцінювали за величиною сорбції іонів метиленового блакитного – $a_{\text{мс}}$. Значення $a_{\text{мс}}$ для TL-830 становило $245 \text{ м}^2/\text{м}$, для БАУ-А – $170 \text{ м}^2/\text{м}$, для АГ-3 – $80 \text{ м}^2/\text{м}$, для АУА-К – $60 \text{ м}^2/\text{м}$. Питома витрата активного вугілля становила для TL-830 $0,28 \text{ кг}/\text{м}^3$, для БАУ-А – $0,26 \text{ кг}/\text{м}^3$ (але при середній окислюваності фільтрату приблизно втричі більшій, ніж окислюваність фільтрату після TL-830), для АГ-3 – $0,61 \text{ кг}/\text{м}^3$, для АУА-К – $9,76 \text{ кг}/\text{м}^3$. Істотні розходження у величинах питомих витрат активного вугілля не пов'язані з загальною величиною питомої поверхні активного вугілля: $S_{\text{БЭТ TL-830}} = 1000 \text{ м}^2/\text{м}$; $S_{\text{БЭТ БАУ-А}} = 750 \text{ м}^2/\text{м}$; $S_{\text{БЭТ АУА-К}} = 500 \text{ м}^2/\text{м}$. Це видно із зіставлення співвідношен-

$$\text{ня } \frac{S_{\text{БЭТ TL-830}}}{S_{\text{БЭТ АУА-К}}} = 2 \text{ і співвідношення пито-$$

мих витрат цього вугілля при очищенні води

$$\frac{D_{\text{АУА-К}}}{D_{\text{TL-830}}} = 34,86. \text{ Очевидно, ці розходження зу-}$$

мовлені різним вмістом у вугіллі пор, доступних для молекул органічних речовин.

При адсорбційному очищенні річкової і водопровідної хлорованої води доводиться вирішувати задачу спільної адсорбції високомолекулярних речовин водного гумусу і мікрокількостей (зазвичай десятків, зрідка понад $200 \text{ мкг}/\text{дм}^3$), що утворилися під час хлорування води низькомолекулярних хлорпохідних – три- і тетрахлорметану, поліхлоретиленів, хлорциклогексанів, хлорпохідних бензолу, фенолу та ін. Цьому питанню присвячено ряд праць [24–29]. Так, у [24] було констатовано, що при наявності гумусових речовин адсорбція 1,1,2-трихлоретану істотно менша, ніж за їх відсутності, тоді як концентрація трихлоретану у воді не впливає скільки-небудь помітно на сорбцію високомолекулярних гумусових сполук. Аналогічні дані було отримано в [25, 26]: адсорбція трихлоретилену, трихлорбензолу і трихлорфенолу зменшується при наявності гумусових сполук, але ці низькомолекулярні хлорпохідні на адсорбцію високомолекулярних речовин гумусової природи практично не впливають.

У ряді робіт [30–35] констатується доцільність використання фільтрів, завантажених гранульованим активним вугіллям, після завершення про-

цесу коагуляції і фільтрування освітленої води через пісок. Просте зниження вдвічі концентрації гумусових речовин у воді збільшило тривалість роботи фільтра; завантаженого активним вугіллям, – також майже вдвічі [32].

Озонування води перед фільтруванням через активне вугілля внаслідок деструкції молекул гумінових і фульвокислот приводить до зменшення середньої молекулярної маси цих сполук, і це, можливо, одна з істотних причин збільшення адсорбційної ємності активного вугілля та швидкості адсорбції [36]. Застосування фотокаталізу при наявності Ti_2 дає змогу ефективно видалити з води > 80 % органічних сполук, зокрема гумінові кислоти [37]. Наявність гумінових кислот у концентрації до 50 мг/дм³ знижує швидкість розкладання ряду речовин, що забруднюють воду, наприклад фенолу, 2,4-дихлорфенолу і чотирихлористого вуглецю.

Походження гумусових речовин, що містяться у воді джерела водопостачання, склад і концентрація іонів солей у воді істотно впливають на ефективність адсорбції гумінових і фульвокислот активним вугіллям [38, 39]. Величина рН істотно впливає на величину адсорбції гумусових речовин, хоча в умовах підготовки води для питного водопостачання (рН 6,8–7,5) коливання величини рН не впливають на адсорбцію гумусових речовин. Однак при підготовці з'якшеної і деіонізованої за іонообмінною технологією води цей ефект необхідно враховувати, особливо при виборі оптимальної позиції адсорбційних фільтрів у технологічному ланцюзі водопідготовки.

Численні дані, отримані під час експериментального дослідження ефективності адсорбційного фільтрування через активне вугілля з метою глибокого очищення води від органічних, переважно гумусової природи, речовин, свідчать про важливість відповідності пористої структури активного вугілля розмірам молекул або їх асоціатів – гумінових кислот і фульвокислот, що становлять переважну частину водного гумусу. Це викликало необхідність дослідження адсорбції окремих груп водного гумусу з досить вузьким інтервалом молекулярних мас і однотипною хімічною будовою на адсорбентах, пористу структуру яких установлено якнайдетальніше. Кількість таких робіт виявилася досить обмеженою, і вони заслуговують на докладніший аналіз, що пов'язано з сучасними уявленнями про хімічну структуру груп високомолекулярних сполук, об'єднаних терміном «гумусові речовини».

Сорбція гумінових кислот і фульвокислот з водних розчинів на активному вугіллі, синтетичних полімерних сорбентах та іонообмінних смолах

Адсорбція гумінових і фульвокислот на активному вугіллі здійснюється на поверхні пор, ефективний діаметр яких перевищує розміри їхніх молекул чи асоціатів, що містяться в розчині. Отже, поверхня мікропор, що становить більшу частину загальної поверхні активного вугілля, при адсорбції гумусових речовин не використовується. Поверхня макропор (ефективний радіус ≥ 100 нм) не перевищує (3–5) м²/м і з цієї причини не відіграє скільки-небудь істотної ролі в адсорбції гумінових речовин. Таким чином, величина адсорбції гумусових речовин активним вугіллям повинна залежати переважно від розподілу мезопор активного вугілля по ефективних радіусах. Отже, найефективніше для цієї мети використовувати активне вугілля з розвинутою мезопористою структурою пор, що відповідають найбільшій поверхні.

Дослідження адсорбції гумінових кислот на ряді активного вугілля, що розрізняється структурою пористості, підтвердили, що розподіл пор за розмірами у структурі активного вугілля є основним чинником, який визначає величину адсорбції [40–50]. Серед активного вугілля, отриманого з бурого і бітумінозного вугілля, найбільша адсорбційна ємність по гумінових кислотах виявилася в бітумінозного активного вугілля. Це вугілля має найбільшу загальну питому поверхню. Активне вугілля з бурого-вугільної сировини при загальній питомій поверхні значно меншій, ніж поверхня вугілля з бітумінозної сировини, має також високу адсорбційну ємність по гумінових кислотах. Тому значна частина пор цього активного вугілля, як вважають автори роботи [42], доступна за своїми розмірами для дифузії в них молекул гумінових кислот.

У [45] досліджено ефективність ряду активного вугілля, отриманого з кам'яного і бурого вугілля, нафтового коксу і деревини при адсорбції гумусових речовин з різною молекулярною масою. Для цього використовували комерційні препарати гумінових і фульвокислот, виділених з торфу. Фульвокислоти розділили на фракції з молекулярною масою < 1000, 1000–10 000, 10 000–50 000 і > 50 000. Швидкість адсорбції і адсорбційна ємність усього активного вугілля зі зменшенням молекулярної маси фульвокислот збільшувалася, причому на швидкість адсорбції більше впливала величина адсорбційної ємності

(ймовірно, градієнт ненасиченості адсорбційної поверхні пор), ніж величина коефіцієнта дифузії. Порівнюючи величини адсорбційної ємності активного вугілля для фракцій фульвокислот з різною молекулярною масою і гумінових кислот з розподілом пор активного вугілля за розмірами, автори роботи дійшли висновку, що обсяг пор з радіусом, меншим ніж 7 нм, добре корелює з адсорбційною ємністю активного вугілля для комерційних гумінових кислот і торф'яних фульвокислот з молекулярною масою < 1000. Обсяг пор з радіусом > 40 нм корелює з адсорбційною ємністю для фульвокислот з молекулярною масою > 50 000.

У [40] вивчено адсорбцію ряду фракцій гумусових речовин з водних розчинів при різних значеннях рН мікропористим активним вугіллям, активованим вугільним пилом і сажею, що містить мезопори. Торф'яні гумінові кислоти було розділено на фракції з молекулярною масою 100–1000 і 1000–5000. Низькомолекулярна фракція добре сорбувалася усіма адсорбентами. Високомолекулярна фракція, очевидно, заповнювала мезопори. Автори роботи [40] знайшли вплив хімічної неоднорідності структури поверхні активного вугілля на їхню адсорбційну ємність по гумусових речовинах. Після знезолування і відновлення поверхневих оксидів воднем було виявлено лінійну залежність між константою рівняння ізотерми адсорбції та обсягом пор активного вугілля.

У [51] порівнювали адсорбцію гумінових кислот на активному вугіллі й активованих вугільних тканинах. На всіх адсорбентах ізотерми адсорбції гумінових кислот добре описувалися рівнянням Фрейндліха, а кінетика адсорбції описувалася дифузійним рівнянням Фіка. У цій роботі також було показано, що адсорбція гумінових кислот здійснюється тільки на поверхні мезо- і макропор, оскільки мікропори для гумінових кислот недоступні.

Адсорбція гумінових кислот активним вугіллям і каоліновою глиною була зіставлена в [52]. Високомолекулярні гумінові кислоти адсорбувалися каоліновою глиною в більшій кількості, ніж активним вугіллям, тоді як гумінові речовини з відносно невеликою молекулярною масою краще адсорбувалися активним вугіллям. Лінеаризовані в координатах рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха ізотерми адсорбції мають характерний злам, що свідчить про наявність у розчині фракцій гумусових речовин, які більш сильно і менш сильно сорбуються, що розрізняються як за молекулярною масою, так і за хімічною структурою.

Подібні результати (краща адсорбція гумінових кислот з меншою молекулярною масою і невеликим вмістом гідрофільних функціональних груп активним вугіллям) наведено в [53].

Вплив молекулярно-масового розподілу гумінових кислот на їх адсорбцію активним вугіллям досліджено в [54]. Фракція гумінових кислот з молекулярною масою > 40 000 адсорбувалася слабо. Було знайдено кореляцію між адсорбцією гумінових кислот з різними молекулярними масами і розподілом пор активного вугілля за розмірами. Обробка води сульфатом алюмінію і вапняне зм'якшення води приводять до видалення з води різних за молекулярною масою гумінових кислот, змінюючи внаслідок цього молекулярно-масовий розподіл гумінових кислот, які залишилися в розчині, що впливає на ефективність їх адсорбції активним вугіллям.

Зі зниженням рН розчину величина адсорбції гумінових кислот зростає, зростає і швидкість адсорбції [55]. У [41] було виявлено, що адсорбція гумінових кислот зростає лише незначно при зниженні рН від 9,0 до 7,0, але сильно зростає при зниженні рН до 3,5. Ця закономірність простежувалася авторами роботи при адсорбції гумінових кислот різного походження на різному активному вугіллі (бітумінозному і лігнітовому). Автори [41] обґрунтовано вважають, що такий вплив рН на адсорбцію гумінових кислот зумовлено наявністю в молекулах останніх різних функціональних груп, оскільки при рН 3,5 більшість цих груп неіонізовано.

У [56] було висловлено припущення, що молекули ґрунтових фульвокислот при рН < 4 неіонізовані. З підвищенням рН іонізуються кислотні функціональні групи, зростає, отже, негативний заряд їхніх аніонів, що перешкоджає адсорбції.

Автори [42] дійшли висновку, що дуже важко передбачити вплив рН на адсорбцію гумусових речовин різного походження. Так, на активному вугіллі з бітумінозної сировини з питомою поверхнею 1000 м²/м річкові гумусові речовини краще поглинаються при рН 3,1, ніж при рН 7,0, але немає істотної розбіжності ізотерм адсорбції, що вимірюються при рН 7,0 і 10,8. При адсорбції ж комерційного препарату гумінових кислот на тому ж активному вугіллі не було помітної розбіжності між ізотермами адсорбції при рН 7,0 і 3,1, тоді як при рН 10,8 адсорбційна ізотерма виявилася значно нижчою. Ці розбіжності, на нашу думку, наслідок того, що річкові гумусові речовини – це переважно фульвокислоти. Вміст гумінових кислот у річкових гумінових речовинах становить звичайно не більше 10 %.

Показано [42], що комерційний препарат гумінових кислот однаково адсорбувався при рН 5,5 і 7,0. На відміну від адсорбції гумінових кислот, при адсорбції ґрунтових фульвокислот ізотерми при рН 3,0; 5,4; 7,0; 8,7 і 11,0 істотно різнилися.

Нами досліджено поглинання буро-вугільних гумінових кислот і торф'яних фульвокислот вугіллям різної пористої структури при рН 2,0, 7,0 і 12,0 [57, 58]. В області рН 7,0 сорбційна ємність активного вугілля через зменшення щільності розміщення міцел гуматів унаслідок іонізації карбоксильних груп становить близько 80 % максимальної величини при рН 2,0, а в сильно лужному середовищі лише 43–44 % від ємності при рН 2,0. Гранична питома адсорбція фульвокислот на активному вугіллі також істотно різниться в інтервалі досліджуваних значень рН. Так, при рН 7,0 вона становить 65–75 % максимального значення, а при рН 12,0 тільки 45–50 % від величини адсорбції в кислому середовищі.

При вивченні органічної речовини поверхневих вод встановлено [59], що при зниженні рН розмір часток гумусових речовин збільшується і кількість їх зменшується. Автори виявили, що при зниженні рН зростає швидкість адсорбції гумусових речовин активним вугіллям, що нібито суперечить зростанню маси часток. Найшвидше при підкисленні води агрегували й випадали в осад або утворювали високодисперсну суспензію гумінові кислоти, частки яких осаджувались або адгезувались на зовнішній поверхні зерен вугілля. Молекули фульвокислот з меншою молекулярною масою, що залишилися в розчині, справді мають адсорбуватися краще, ніж молекули гумінових кислот. Обидва фактори – адгезія гумінових агрегатів або їх осадження й адсорбція менш високомолекулярної фракції – ймовірно, і виявилися причиною прискорення адсорбції, що спостерігається зі зростанням розмірів частинок.

Слід відзначити, що й дійсна адсорбція незаряджених молекул при низьких значеннях рН повинна відбуватися швидше за сорбцію багатозарядних аніонів, особливо якщо врахувати, що на поверхні активного вугілля існують кислотні групи, іонізація яких при низьких рН також пригнічена.

Наскільки змінюється ступінь асоціації молекул гумінових і фульвокислот зі зміною рН, на підставі наявних даних сказати не можна, і на цю невизначеність доводиться зважати при аналізі залежності величини адсорбції гумусових речовин на активному вугіллі від широкого діапазону розподілу пор за розмірами.

Цікаві результати отримано при вивченні адсорбції гумусових речовин на активному вугіллі з розчинів, що містять неорганічні катіони [41, 42]. Досліджено вплив на адсорбцію гумінових кислот шести різних іонів металів, що звичайно наявні в питній воді: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} . Наявність Ca^{2+} і Mg^{2+} приводить до істотного збільшення адсорбційної ємності вугілля по гумінових кислотах, причому кількість поглиненої речовини зростає зі збільшенням концентрації Ca^{2+} і Mg^{2+} у розчині. Цей ефект сильніше виражений для Ca^{2+} і слабше для Mg^{2+} . Аналогічна тенденція спостерігається при наявності в розчині Na^+ і K^+ , але для цих іонів ефект збільшення адсорбційної ємності вугілля по гумінових кислотах набагато нижчий, ніж для Ca^{2+} і Mg^{2+} , причому для Na^+ менший, ніж для K^+ .

Цілком протилежний ефект викликає наявність у розчині Al^{3+} і Fe^{3+} . Іони заліза придушують здатність до адсорбції гумусових речовин. Наявність у воді іонів алюмінію також зменшує адсорбцію, але меншою мірою. Інгібуючий вплив Al^{3+} і Fe^{3+} помічено не для всіх систем сорбент–сорбат. У ряді систем він відсутній. Дослідники [41, 42] пояснюють ефект зменшення адсорбції гумусових речовин або більшою здатністю цих металів утворювати розчинні комплекси з гумусовими речовинами, або їхнім гідролізом у водяних розчинах в області досліджуваних значень рН і, отже, конкурентною сорбцією гумусових речовин на пластівцях гідроксидів цих металів.

Ряд робіт присвячено проблемам електростатичних і неелектростатичних ефектів, що виникають при адсорбції природних органічних речовин на активному вугіллі [60–64]. Виявлено, що при адсорбції навіть дуже малих кількостей гумусових речовин змінюються поверхневі властивості активного вугілля, оскільки при цьому збільшується загальний негативний заряд поверхні [60]. Подальше збільшення адсорбції гумусових речовин підсилює негативний заряд поверхні, що зменшує ступінь іонізації адсорбованої речовини.

Іонна сила розчинів у широкому інтервалі рН також впливає на адсорбцію природних органічних сполук активним вугіллям [61]. При високій поверхневій концентрації адсорбованих молекул збільшення іонної сили приводить до росту адсорбції в усьому інтервалі значень рН. При низьких поверхневих концентраціях переважають прямі взаємодії природних органічних сполук з поверхнею, і екранування електростатичного притягання при додаванні солі приводить до зменшення адсорбції.

Неіоногенні полімерні сорбенти не знайшли широкого застосування для вилучення водного гумусу у зв'язку зі специфікою природи гумусових речовин. Проте ці сорбенти успішно застосовуються для концентрування, виділення, одержання чистих препаратів гумусових речовин, що містяться у водних розчинах [65–71].

До переваг неіоногенних полімерних сорбентів слід віднести умови їхньої регенерації. Хоча найповніше вилучення гумінових кислот (93 %) спостерігається у випадку аніоніту Вофатіт ПЕКЛО-41, воно досягається великим об'ємом лугу (8 об'ємів) досить високої концентрації (0,5 М) [65]. Для Полісорбу-1 ступінь витягу гумінових кислот нижчий (87 %), але він досягається меншим об'ємом розчину лугу (3 об'єми) і нижчою концентрацією (0,25 М), що можна розглядати як перевагу пористого сорбенту, тому що десорбція гумінових кислот у м'якших умовах дає змогу уникати їх деструкції, а зменшення елюючого об'єму підвищує ступінь концентрування.

Аналогічні залежності спостерігали при порівнянні сорбції гумусових речовин вугіллям і неіоногенними полімерними сорбентами: поглинання ґрунтових, листяних і промислових гумінових і фульвокислот на ХА-2, ХА-8 і ХЕ-340 [67]; поглинання гумінових кислот річкових вод на Полісорбі-1, ХА-2, Сфероні [68]; поглинання водяного гумусу на ХА-2 [69] і гумусових речовин з води торф'яного болота на ХА-2 [70].

Адсорбційна хроматографія на Amberlite ХА-8 є єдиним кількісним методом концентрування лігнітових фульвокислот, які цілком елюються метанолом [72, 73]. Додавання в регенераційний розчин (0,1 н гідроксиду натрію) аніонактивної поверхнево-активної речовини – додецилсульфату натрію дає змогу збільшити ступінь вилучення гумінових і фульвокислот з 40–60 % до 92–93 % [74–76].

Інтерес до поглибленого вивчення процесів сорбції гумусових речовин іонітами виник у результаті погіршення показників роботи ОН-аніонітових фільтрів другого ступеня знесолюючих установок [77–79]. Досвід експлуатації таких установок показав такі негативні ефекти, що виникають у процесі очищення води від гумусових речовин [80–87]:

1. Зміна обмінної ємності іонітів і, як наслідок цього, скорочення часу використання смол.
2. Погіршення якості фільтрованої води.
3. Збільшення тривалості регенерації іонітів.

Вищенаведені причини вказують на так зване отруєння іонообмінних смол. Найбільше піддаються «отруєнню» високоосновні аніоніти, меншою

мірою – низькоосновні аніоніти; катіоніти практично не поглинають і не «отрууються» гумусовими речовинами [88–89].

Для найповнішого вилучення гумусових речовин з водних розчинів були синтезовані стійкі до «отруєння» високоосновні аніоніти макропористої та ізопористої структур [88, 90–103]. Такі іоніти мають підвищену сорбційну ємність по гумусових речовинах у порівнянні зі стандартними гелевими сорбентами, причому органічні сполуки легше і швидше десорбуються з гранул таких аніонітів при регенерації. Однак, оскільки витрати лугів на регенерацію високоосновних іонітів вищі, ніж низькоосновних, були створені низькоосновні смоли-сміттярі, так звані скевенджері. Такі смоли, як правило, містять в основному третинні аміногрупи й невелику кількість четвертинних. В установках знесолення води ці іоніти застосовуються або як окремий етап водоочищення, або для заповнення ОН-фільтрів першого етапу. Процес виділення скевенджера в окремий етап полягає в тому, що цим досягається підвищення якості очищення води, оскільки низькоосновні іоніти ефективніше сорбують органічні речовини на сольовій формі сорбенту.

Нами проведено дослідження поведінки аніонітів серії Варіон у блокових системах двоступеневого іонообмінного знесолення дніпровської води, попередньо освітленої сульфатом алюмінію і зм'якшеної вапнуванням [104]. Показано, що аніоніти Варіон АДАМ і АДМ у ОН-формі й АТ-400 у СІ-формі мають властивості скевенджерів, тоді як смола АТМ у СІ-формі сорбує велику частину гумусових речовин необоротно і як скевенджер непридатна.

Головним фактором, що визначає якість видалення гумусових сполук з водних розчинів, є правильний вибір іоніту для проведення процесу [88, 105]. Для видалення з води гумінових кислот можуть успішно застосовуватися макропористі іоніти типу Lewatit ОС-1002. Встановлення фільтрів з такими іонітами безпосередньо перед фільтрами, завантаженими звичайними іонітами, дає змогу запобігти «отруєнню» останніх [106]. Обробка ґрунтових вод сильноосновним аніонітом Lewatit МР 500А видаляє 58 % органічного вуглецю після регенерації смоли, і ця цифра зменшується тільки до 40 % після пропускання 5000 об'ємів води [98]. Застосування слабоосновних смол Amberlite ІРА 94S, Duolite S 37 і 368PR, Dow MWA-1, Імакті А 20S як скевенджерів для видалення гумінових кислот з вод р. Рейну дозволяє забрати 60–70 % наявних тут гуматів [91]. Стиролдивінілбензолна сильноосновна смола Amberlite ІРА-904 має досить високу ємність по гумусових

речовинах, тоді як ємності акрилової сильноосновної смоли Amberlite IRA-458 і слабоосновної смоли А-7 трохи нижчі [68]. Однак смола Amberlite IRA-904 не може працювати в широкому інтервалі рН. Ємність більш високозшитого слабоосновного іоніту FS-561 виявилася нижчою, ніж слабозшитого А-7.

У ряді робіт [69, 72] порівнюються результати сорбції гумусових речовин на неіоногенних макропористих сорбентах типу ХА та аніонітах, модифікованих диетиламіноетиловими (ДЕАЕ) групами. Найефективніше гумусові речовини сорбуються на аніонітах, що містять ДЕАЕ-групи: рівновага встановлюється за 10–20 хв, ступінь сорбції мало залежить від рН в інтервалі 2–8 [69]. Сорбент поглинає ~94 % водяних гумусових речовин; однак тільки 76 % адсорбованих сполук десорбуються при регенерації 0,1 М NaOH. Натомість близько 74 % гумусових речовин сорбується на смолі ХА-2 при рН 2, а десорбується 91 % поглинутих сполук при регенерації 1 М NH₄OH [72].

Швидкість реакції між розчиненими гумусовими речовинами і макропористими аніонообмінниками зростає при збільшенні концентрації іонів кальцію у воді [108]. Тому запропоновано простий спосіб підвищення ефективності вилучення гумусових речовин аніонообмінником, що полягає в попередньому розчиненні у воді гранульованого вапняку.

Для очищення річкової води від гумусових сполук успішно застосовували низькоосновний пористий аніоніт ІА-1 конденсаційного типу [83]. Воду обробляли за такою технологією: коагуляція сульфатом алюмінію – Н-катіонування – поглинання домішок на сорбенті ІА-1 – ОН-аніонування – ФСД. Встановлено, що в процесі технологічного циклу видаляється 94 % гумінових і 86 % фульвокислот. Слід зазначити, що ефективність методів коагуляції і сорбції стосовно гумусових сполук неоднакова. Так, 58 % гумінових кислот видаляється коагуляцією і 36 % сорбцією, тоді як фульвокислот видаляється коагуляцією всього 26 %, а сорбцією – 60 %. Через 1 рік роботи сорбційна активність іоніту збереглася на рівні, що забезпечує сорбцію 78–88 % гумінових і 60–82 % фульвокислот з води, обробленої коагулянтном.

Для вибору іонітів і оптимального режиму їх використання досліджено рівновагу сорбції фульвокислот пористими іонітами ІА-3 і АВ-17-2П залежно від виду протиіону, температури, радіуса зерна іоніту і рН [109–110]. Встановлено, що низькоосновний аніоніт ІА-3 більш селективний до фульвокислот у Cl⁻, а аніоніт АВ-17-2П в ОН-формі.

Ємність поглинання фульвокислот першим з них при зниженні температури з +20 до +8 °С при переведенні в ОН-форму зменшується в 2,5 раза. Високоосновний аніоніт на зміну протиіону реагує меншою мірою, але зниження температури і збільшення зерення іоніту супроводжується більш різким падінням величини ємності поглинання (у 3,5 раза). Максимальне значення ємності аніоніту ІА-3 досягається в інтервалі рН 3–4, аніоніту АВ-17-2П – при рН 4–5.

Ряд робіт присвячено питанням сорбції гумусових речовин сильноосновними іонітами марки САВ [111–112]. Іоніти САВ 996, САВ 990 і САВ 940 містять відповідно 4, 10 і 60 % агента, що зшиває. Аніоніти САВ 996 і САВ 990 знижують перманганатну окислюваність гумусових речовин води на 60–65 % [111]. Аніоніт САВ 940 сорбує з води за тих самих умов у ~1,5 раза менше гумусових сполук. З іншого боку, іоніти САВ 990 і САВ 940 регенеруються солелужною сумішшю практично цілком, а сорбент САВ 996 – лише на 40%. Автори роботи [111] дійшли висновку, що найприйнятнішими для очищення води від гумусових речовин є пористі стиролдивінілбензолні сильноосновні аніоніти із вмістом агента, що зшиває, ~10 %.

У [112] зіставлено вихідні криві сорбції гумусових сполук іонітом САВ 990 з питної і содово-вапняної води. Показано, що глибина вилучення гумусових речовин аніонітом не залежить від величини рН у межах його зміни 6,3–10,3.

Одним з важливих питань, що виникають при сорбції гумусових сполук іонітами, є питання про механізм сорбції цих речовин. З цієї проблеми опубліковано невелику кількість робіт, у яких автори виражають свої часом діаметрально протилежні думки [70, 80, 88, 113–117]. У більш ранніх роботах, присвячених сорбції гумусових речовин іонітами, зазначалося, що поглинання гумінових і фульвокислот, а також їхніх солей відбувається внаслідок молекулярної сорбції [80, 103]. Останнім часом більшість дослідників схиляються до того, що гумусові речовини сорбуються аніонітами все-таки переважно за рахунок утворення солей між фіксованими іонами аніонообмінника і функціональними групами гумінових та фульвокислот [88, 115, 118–120].

Запропоновано [70] два можливих механізми для видалення водних органічних кислот іонітами.

1. Взаємодія карбоксильних груп органічних кислот з іоногенними групами іоніту з утворенням солей і виділенням протиіонів вихідною обмінною формою смоли в зовнішній розчин (так званий іонний обмін).

2. Взаємодія неіонної частини молекули органічної кислоти із зовнішньою поверхнею смоли без контакту з іоногенними групами і без витіснення протиіонів у зовнішній розчин (так звана поверхнева адсорбція).

Також можливе сполучення обох механізмів, коли карбоксильні групи органічної молекули зв'язуються з функціональними аміногрупами смоли (іонний обмін), а неіонна частина молекули контактує із зовнішньою поверхнею іоніту (поверхнева адсорбція).

Автори [70] припускають, що якщо залежність зміни концентрації карбоксильних груп від зміни концентрації витиснутих протиіонів описується прямою лінією з нахилом більше одиниці, то крім іонного обміну має місце і поверхнева сорбція. Якщо ця залежність має вигляд прямої лінії з нахилом, що дорівнює одиниці, то відбувається стехіометричний іонний обмін.

Залежно від типу сильноосновного іоніту і природи органічної речовини аніонообмінні смоли видаляють до 80 % розчинених водних гумусових сполук [70]. Іонний обмін є переважаючим механізмом для вилучення всіх виділених фракцій водних органічних речовин. Тільки у випадку низькомолекулярної фракції спостерігається поверхнева адсорбція.

Нами показано, що поглинання гумінових кислот сильноосновним аніонітом АВ-17 і слабоосновним аніонітом АН-31 з нейтральних водних розчинів відбувається за змішаним механізмом, причому тільки 5,8 % іонообмінних груп смоли АВ-17 у СІ-формі беруть участь в обміні на карбоксильні групи гумінових кислот, а інші групи смоли просто екрановані неіонізованою частиною молекул [121].

Для доведення вагомого внеску іонообмінного механізму в сорбцію гумусових речовин слабоосновними аніонітами досліджено динаміку сорбції компонентів природної води, що включає сульфати, хлориди і гумусові речовини [113]. Автори показали, що при фільтруванні води через шар аніоніту відбувається хроматографічний поділ органічних компонентів розчину: на сульфат-формі аніоніту сорбуватимуться гумусові сполуки, що поглинаються більш селективно від сульфатів, на хлор-формі – фракція речовин, яка сорбується більш селективно від хлоридів, але не витісняє сульфатів, а на гідроксильній формі – гумусові речовини, витиснуті хлоридами і сульфатами, які утворюють солі із слабодисоційованими іоногенними групами вільної основи. Другий максимум на вихідній кривій в усіх випадках спостерігається при проскакуванні у фільтрат сульфатів і зниженні вмісту хлоридів до значення,

рівного їх вихідній концентрації. Наявність цього максимуму однозначно вказує на іонообмінний механізм сорбції гумусових речовин. У цьому випадку кислотність фільтрату не змінюється. Отже, витіснення гумусових сполук із шару аніоніту пов'язано тільки з різною селективністю сорбції сульфатів і хлоридів.

Важливим наслідком поглинання гумусових сполук низькоосновними іонами за рахунок утворення солей між двома слабкими поліелектролітами є можливість істотного зменшення сорбції при підвищенні рН зовнішнього розчину до значень 10–12 [122]. Це дає змогу навіть при незначній концентрації луку в розчині ефективно регенерувати іоніт, зокрема малорозчинними чи слабодисоціюючими речовинами.

Дані про кількість фіксованих іонів аніонітів, що були в експлуатації, необоротно блокованих гумусовими речовинами, свідчать, що ефект значний для всіх іонітів і призводить до втрати 28–46 % повної обмінної ємності іоніту [123]. Оборотно «отруєння» сильноосновних аніонітів менш значне, ніж необоротне. Ефект досягає 11–26 % від величини повної обмінної ємності гелевих аніонітів. Причиною виникнення оборотного «отруєння» гелевих аніонітів, очевидно, є кінетичний фактор.

Видалення гумусових речовин при глибокій доочистці біологічно очищених стічних вод

Біологічна очистка стічних вод є найпоширенішим методом їх очищення. Звичайно таку очистку застосовують до міських стічних вод, що становлять суміш побутових і промислових стічних вод. Біологічна очистка в комплексі з іншими методами використовується і для очистки промислових стічних вод різних виробництв. Біологічно очищені стічні води можна розглядати як сировину для одержання технічної води різного призначення.

При біохімічному розпаді органічних речовин часто утворюються однакові проміжні продукти [124–126]. Тому середній склад міських стічних вод майже однаковий, незважаючи на те що до неї у водах містилися різні органічні речовини. Не випадково величини ХПК біологічно очищених міських стічних вод, визначені в різних країнах світу, мають дуже близькі значення: у м. Києві (Бортницька станція біологічної очистки) і в м. Первомайську (Харківська область) – 30–35, а в м. Помона (США) – 30–40 мг/дм³ [127].

Докладнішому вивченню хімічного складу біологічно очищених стічних вод присвячено

роботи [128–132]. Із загальної кількості органічних речовин 40–50 % класифікуються як гумусові речовини (гумінові, гіматомеланові і фульвокислоти) [128]. Вони схожі на гумусові речовини ґрунту. Точну структуру цих речовин ще не з'ясовано. Фульвокислоти становлять приблизно 75 % від загального вмісту гумусових речовин. У воді після біологічної очистки можуть міститись як нерозкладні (гумінові й хлороцтові кислоти, пентаеритрит та ін.), погано розкладні (ароматичні вуглеводні, некаль, лейканол та ін.) речовини, так і легко розкладні (цукри, амінокислоти, жирні кислоти тощо) в концентраціях порядку десятків мкг/дм³ [126, 132, 133–134].

Типова схема доочистки біологічно очищених стічних вод включає ланцюг послідовних операцій очистки [132, 135]. Так, лінія очистки стоку станції біологічної очистки міських вод в Пало Альто, яка дає змогу одержувати воду такої якості, що її можна використовувати як добавку до запасу підземних вод, включає такі операції: вапнування, аерація, рекарбонізація двооксидом вуглецю, фільтрування на піщаних швидких фільтрах, адсорбція на гранульованому активному вугіллі, зворотний осмос, хлорування.

Подібна схема очищення наводиться в [136]. Відмінністю цієї схеми від попередньої є те, що між адсорберами розташований озонатор, за допомогою якого вводиться невелика доза озону для біологічного поліпшення другої стадії адсорбції.

Дуже ефективною виявилася схема доочистки біологічно очищених вод, представлена в [137]. Воду після біологічних очисних споруд озонують. Потім її фільтрують через порошкоподібне активне вугілля, яке відокремлюють на піщаному фільтрі. Заключною стадією доочистки біологічно очищеної води є УФ-опромінення.

У [138] описано схему очистки стічних вод хімічного виробництва Union Carbide Caribe Incorp. у Пуерто-Ріко для повторного їх використання. Схема включає біоочистку, фізико-хімічну обробку (коагуляцію, флокуляцію, фільтрування, адсорбцію на активному вугіллі), демінералізацію за допомогою зворотного осмосу, а також деіонізування – первинне, із застосуванням слабооснов-

ного аніоніту, і вторинне, із застосуванням змішаного іонного обміну (сильнокислого катіоніту та сильноосновного аніоніту).

У роботі [139] розглянуто 14 фізико-хімічних процесів (окремо й у комбінації) з погляду їх придатності видаляти органічні речовини з біологічно очищених стічних вод. Як ефективні методи додаткової обробки вод були обрані чотири процеси, застосування яких дає змогу видалити близько 90 % органічних речовин, що звичайно є наявними у біологічно очищених стічних водах. Ці процеси включають озонування в поєднанні з УФ-опроміненням, окислювання за допомогою пероксиду водню в сполученні з УФ-опроміненням, зворотний осмос, фільтрування через активне вугілля і полімерні смоли.

Найраціональнішим для доочистки біологічно очищених міських стічних вод є використання поєднання адсорбційних та іонообмінних процесів. Принципова технологічна схема очистки вод включає такі етапи [140–142]:

- 1) видалення завислих речовин;
- 2) видалення колоїдних забруднень, ПАВ, барвників коагуляцією і флокуляцією;
- 3) звільнення води від високомолекулярних та низькомолекулярних неіоногенних речовин за допомогою адсорбції;
- 4) іонообмінне видалення органічних речовин і неорганічних іонів з використанням скевенджерів та іонітів;
- 5) зм'якшення і знесолення води;
- 6) забезпечення санітарно-гігієнічної безпеки використання стічних вод у замкнутих системах.

Нами також запропоновано адсорбційно-іонообмінну технологію доочистки біологічно очищених міських і промислових стічних вод [143], що дає змогу одержувати воду, яка не містить іонів кальцію, магнію, гідрокарбонатів і є термічно стабільною при будь-якому коефіцієнті розпарування.

Оскільки сорбція органічних забрудників біологічно очищених стічних вод сповільнює кінетику поглинання іонів іонітами і не впливає на іонообмінну рівновагу, робочу ємність сорбенту можна підвищити в результаті збільшення довжини шару матеріалу [144].

1. Славинская Г. В. // Химия и технология воды.– 1991. – Т. 13, № 11.– С. 1013–1022.
2. Baklund P., Kronberg L., Pensar J. // Sci. Total Environ.– 1985.– V. 47.– P. 257–264.
3. Horth H. // Aqua.– 1989.– V. 38, № 2.– P. 80–100.
4. Wichmann K. // BBR: Wasser und Rohrbau: Brunnenbau, Bau Wasserwerken, Rohrleitungsbau.– 1992.– V. 43, № 7.– S. 277–282.
5. Чернышова Н. Н., Свинцова Л. Д., Гиндуллина Т. М. // Химия и технология воды. – 1995.– Т. 17, № 6.– С. 601–608.

6. Чернышова Н. Н., Свинцова Л. Д. // Тез. докл. Международного симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды».– Томск (Россия).– 1998.– С. 91–92.
7. Maruoka Shoji // Sci. Total Environ.– 1986.– № 54.– P. 195–203.
8. Прокопов В. А., Мактаз Э. Д., Толстопятова Г. В. // Химия и технология воды.– 1993.– Т. 15, № 9–10.– С. 633–640.
9. Josephson J. // Environ. Sci. and Technol.– 1982.– V. 16, № 1.– P. 20–22.
10. Mandhare K. S., Mendel P. D., Hanley J. E. et al. // Abstr. Pap. Pittsburg Conf. And Expos. Anal. Chem. And Appl. Spectrosc. – Neworlean (USA).– 1985.– P. 378.

11. *Kodzi J.* Contents and distribution of concentration of haloidorganic compounds in river water // *Environ. Concer. Eng.*– 1992.– V. 21, № 5.– P. 45–50.
12. *Mallevalle J., Bruchet A., Fiessinger F.* // *Water Supply.*– 1985.– V. 3, № 1.– P. 67–73.
13. *Vondrias E. A., Snoeyink V. L., Larson R. A.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1986.– V. 78, № 2.– P. 82–86.
14. *McCreary J. J., Snoeyink V. L.* // *Environ. Sci. and Technol.*– 1981.– V. 15, № 2.– P. 193–197.
15. *Huang Winn-Jung, Yeh Hsuan-Hsien* // *Water Res.*– 1999.– V. 33, № 1.– P. 65–72.
16. *Ivancev-Tumbas I., Dalmacija Bozo, Tamas Zagorka, Karlovic Elvir* // *Water Res.*– 1999.– V. 33, № 18.– P. 3715–3722.
17. *Stevens A. A., Suger D. R., DeMarco I., Moore L.* // *J. Environ. Pathol., Toxicol. And Oncol.*– 1987.– V. 7, № 7–8.– P. 365–372.
18. *Гончарук В. В., Клименко Н. А., Савчина Л. А., Врубель Т. Л.* // *Химия и технология воды.*– 2000.– Т. 22, № 4.– С. 487–503.
19. *Hyde R. A.* // *J. Inst. Water and Environ. Manag.*– 1989.– V. 3, № 2.– P. 174–179.
20. *Гончарук В. В., Клименко Н. А., Козановский А. М., Тимошенко М. Н.* // *Химия и технология воды.*– 1994.– Т. 16, № 1.– С. 37–48.
21. *Козановский А. М., Левченко Т. М., Гора Л. Н., Савчина Л. А.* // *Химия и технология воды.*– 1992.– Т. 14, № 4.– С. 275–280.
22. *Левченко Т. М., Клименко Н. А., Гора Л. Н., Канавец П. П., Савчина Л. А.* // *Химия и технология воды.*– 1991.– Т. 13, № 11.– С. 1022–1025.
23. *Махорин К. Е., Пицай И. Я.* // *Химия и технология воды.*– 1997.– Т. 19, № 2.– С. 188–195.
24. *Harbaitz R. M., Benedek A.* // *Annu. Conf. Denver, Colo.– Denver (USA).*– 1986.– P. 1721–1741.
25. *Summers R. S., Haist B., Koehler J., Ritz J., Zimmer J., Southeimer H.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1989.– V. 81, № 5.– P. 66–74.
26. *Najm I. N., Snoeyink V. L., Suidan M. T., Lee C. H., Richard Y.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1990.– V. 82, № 1.– P. 65–72.
27. *Najm I. N., Snoeyink V. L., Richard Y.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1991.– V. 83, № 8.– P. 57–63.
28. *Perišić M., Cukić Z., Marijanović P.* // *Saopšt/Inst. vodoprior.*– 1987.– V. 30, № 83–84.– S. 19–32.
29. *Carter M. C., Weber Jr. W. J., Olmstead K. P.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1992.– V. 84, № 8.– P. 81–91.
30. *Глянцев Н. И., Стекольников Ю. А.* // 5 Регион. науч.-техн. конф. «Пробл. химии и хим. технол. Центр-Черноземн. региона Рос. Федерации».– Липецк (Россия).– 1997.– С. 224–226.
31. *Ebie Kunio, Li Fusheng, Yuasa Akira* // *Suido Kyokai Zasshi.*– 1995.– V. 64, № 9.– С. 38–48.
32. *Matsui Jashihiko, Kamei Jasuku, Iambo Morihito, Janiguchi Kazuhiko* // *Miza Kankyogak Kaishi.*– 1993.– V. 16, № 7.– С. 497–506.
33. *McGuire M. G., Tanake T. S., Davis M. K.* // *Treat. Water Granular Activ. Carbon Symp., 181st Meet., Amer. Chem. Soc.– Atlanta, Ga (USA).*– 1981.– P. 562–572.
34. *Lee M. C., Crittenden J. C., Snoeyink V. L., Ari M.* // *J. Environ. Eng.*– 1983.– V. 109, № 3.– P. 631–645.
35. *Semmens M. J., Staples A. B., Hohenstein G., Norgaard G. E.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1986.– V. 78, № 8.– P. 80–84.
36. *Kaastrup E., Brattebo H., Halmo T. M.* // *Annu. Conf. Denver, Colo.– Denver (USA).*– 1986.– P. 607–647.
37. *Minero C., Pelizzetti E., Sega M., Friberg S. E., Sjöblom J.* // *J. Dispers. Sci. and Technol.*– 1999.– V. 20, № 1–2.– P. 643–661.
38. *Lee M. C., Snoeyink V. L., Crittenden J. S.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1981.– V. 73, № 8.– P. 440–446.
39. *Randtke S. G., Gepsen C. P.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1982.– V. 74, № 2.– P. 84.
40. *Ogino K., Kaneko Y., Minoura T., Aquí W., Abe M.* // *J. Colloid and Interface Sci.*– 1988.– V. 121, № 1.– P. 161–169.
41. *Weber W. J. Jr., Voice T. C., Jodellah A.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1983.– V. 75, № 12.– P. 612–619.
42. *Boening P. H., Beckmann D. D., Snoeyink V. L.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1980.– V. 72, № 1.– P. 54–59.
43. *Pelekani C., Snoeyink V. L.* // *Water Res.*– 1999.– V. 33, № 5.– P. 1209–1219.
44. *Ebie K., Li F., Hagishita T.* // *Water Supply.*– 1995.– V. 13, № 3–4.– P. 65–70.
45. *Kilduff J. E., Karantil T., Chin Y., Weber W. J.* // *Environ. Sci. Technol.*– 1996.– V. 30, № 4.– P. 1336–1343.
46. *Newcombe G., Drikas M., Hayes R.* // *Water Res.*– 1997.– V. 31, № 5.– P. 1065–1073.
47. *Yuasa Akira, Li Fusheng, Matsui Yoshihiko, Ebie Kunio* // *Water Sci. and Technol.*– 1997.– V. 36, № 12.– P. 231–238.
48. *Annesini M. C., Gironi F., Lamberti L.* // *Ann. Chim.*– 1995.– V. 85, № 11–12.– P. 613–620.
49. *Митченко Т. Е., Картель Н. Т., Митченко А. А., Шевчук Ю. А.* // *Химия и технология воды.*– 1999.– Т. 21, № 4.– С. 438–445.
50. *Yamaguchi Tatsuaki, Sato Yoshihisa, Kobayashi Satoji* // *Nippon kagaku kaishi.*– 1993.– № 3.– С. 285–290.
51. *Stárek J., Zúkal A., Rathouský J.* // *Carbon.*– 1994.– V. 32, № 2.– P. 207–211.
52. *Manos G. P., Tsai C.-E.* // *Water, Air and Soil Pollut.*– 1980.– V. 14.– P. 419–427.
53. *Matsui Yoshihiko, Kamei Tasuku, Tambo Norihito, Taniguchi Kazuhiko* // *Mizu kankyo gakkai.*– 1993.– V. 16, № 7.– С. 497–506.
54. *El-Rehaili A. M., Weber W. J.* // *Annu. Conf., Denver, Colo.– Denver (USA).*– 1986.– P. 1487–1495.
55. *McCreary J. G., Snoeyink V. L.* // *Water Res.*– 1980.– V. 14, № 4.– P. 151.
56. *Schnitzer M., Kodama H.* // *Montmorillonite* // *Science.*– 1966.– № 153.– P. 70–78.
57. *Козановский А. М., Клименко Н. А., Савчина Л. А.* // *Химия и технология воды.*– 2001.– Т. 23, № 4.– С. 354–363.
58. *Савчина Л. А., Козановский А. М., Клименко Н. А., Тонкин Ю. В.* // *Химия и технология воды.*– 2002.– Т. 24, № 3.– С. 226–237.
59. *Black A. P., Christman R. F.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1963.– V. 55, № 6.– P. 753–761.
60. *Morris G., Newcombe G.* // *J. Colloid and Interface Sci.*– 1993.– V. 159, № 2.– P. 413–420.
61. *Newcombe G., Drikas M.* // *Carbon.*– V. 35, № 9.– P. 1239–1250.
62. *Newcombe G.* // *J. Colloid and Interface Sci.*– 1994.– V. 164, № 2.– P. 452–462.
63. *Newcombe G., Hayes R., Drikas M.* // *Colloids Surface.*– 1993.– V. 78, № 1.– P. 65–71.
64. *Summers R. S., Roberts P. V.* // *J. Colloid Interface Sci.*– 1988.– V. 122.– P. 382–389.
65. *Karanfil T., Kitis M., Kilduff J. E., Wigton A.* // *Environ. Sci. And Technol.*– 1999.– V. 33, № 18.– P. 3225–3233.
66. *Попович Г. М., Тулюпа Ф. М., Лантух Г. В., Корюкова Л. В.* // *Химия и технология воды.*– 1989.– Т. 11, № 3.– С. 241–244.
67. Там само.– № 7.– С. 611–613.
68. *Boening P. N., Bukhan D. D., Snoeyink V. L.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1980.– № 1.– P. 51–59.
69. *Клявиньш М. К., Цинис У. Ф.* // *Изв. АН Латв. ССРС. Сер. хим.*– 1990.– № 3.– С. 360–364.
70. *Fu P. L. K., Symons G. M.* // *J. Amer. Water Works Assoc.*– 1990.– № 10.– P. 70–77.
71. *Infante A. P., Guajardo N. C., Alonso G. S., Navascués M. C. M., Melero M. P. O., Cartabitate M. S. M., Narvi6n G. L. O.* // *Water Res.*– 1993.– V. 27, № 7.– P. 1167–1176.
72. *Heizlar G., Szpakovoska B., Wershav R. L.* // *Water Res.*– 1994.– V. 28, № 9.– P. 1961–1970.
73. *Andrés G. M., Romero C., Gavilán G. M.* // *Afinidad.*– 1986.– V. 43, № 406.– P. 508–511.
74. *Sorouradin M.-H., Hiraide Masataka, Kim Young-Sang, Kawaguchi Hiroshi* // *Anal. Chim. acta.*– 1993.– V. 281, № 1.– P. 191–195.

75. Hiraide Masataka, Shima Toshihiko, Kavaguchi Hiroshi // Anal. Sci.– 1994.– V. 10, № 3.– P. 505–507.
76. Hiraide Masataka, Uchitomi Kazutaka // Anal. Sci.– 1999.– V. 15, № 11.– P. 1051–1054.
77. Wilson A. L. // J. Appl. Chem.– 1959.– V. 9, № 7.– P. 352–359.
78. Wilson A. L. // Mitt. Verein. Grosskasselbesitzer.– 1959.– № 58.– S. 26–29.
79. Frisch N. W., Kunin R. // J. Amer. Water Works Assoc.– 1960.– V. 52, № 7.– P. 875–887.
80. Гребенюк В. Д., Мазо А. А.– М.: Химия, 1980.– 256 с.
81. McWilliam D. // Chem. Ing.– 1978.– V. 85, № 12.– P. 80–84.
82. Knowles G., Tittle K. // Effluent and Water Treat. J.– 1980.– V. 20, № 7.– P. 317–322.
83. Славинская Г. Г., Зеленева Л. А., Кузнецова Н. С. // Теория и практика сорбцион. процессов.– 1983.– № 16.– С. 101–105.
84. Там само.– 1985.– № 17.– С. 42–46.
85. Поройская С. М., Харитонов Г. В. // Воронежский технол. ин-т.– Воронеж, 1979.– 12 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 25 июня 1979 г., № 2810/79 Деп.
86. Никитин И. В., Талыкин С. Е. // Теплоэнергетика.– 1997.– № 3.– С. 53–54.
87. Салашенко И. Г., Черных З. И. // Химия и технология воды.– 1985.– Т. 7, № 6.– С. 27–30.
88. Мамченко А. В. // Химия и технология воды.– 1993.– Т. 15, № 4.– С. 270–294.
89. Abrams G. M. // Phisicochem. Meth. Water and Wastewater Proc. 3-rd Int.Conf.– Lublin (Poland).– 1981.– P. 213–224.
90. Brown J., Ray N. J. // Effluent and Water Treat. J.– 1974.– V. 14, № 8.– P. 417–422.
91. Evans S., Maalman T. F. J. // Environ. Sci. Technol.– 1979.– V. 13, № 6.– P. 741–743.
92. Oechme C., Martinola F. // Chem. and Ind.– 1973.– № 17.– P. 823–826.
93. Martinola F., Richter A. // Vom Wasser.– 1970.– № 37.– S. 250–264.
94. Плотицков А. Я., Шаброва М. А., Шакирова М. К. // Всес. н.-и. и проектн. ин-т хим.-фотограф. пром.-сти.– М., 1977.– 10 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 14 ноября 1977 г., № 1390/77 Деп.
95. Поройская С. М. // Воронеж. технол. ин-т.– Воронеж, 1978.– 9 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17 января 1979 г., № 2304/79 Деп.
96. Славинская Г. В., Ловчиновская Т. А., Чикин Г. А. // Всерос. симп. по химии поверхности, адсорбции и хроматогр. к 90-летию со дня рожд. А. В. Киселева.– Москва (Россия).– 1999.– С. 203.
97. Ломакина Е. Д., Тугушева В. И. // Науч. исслед. в обл. водоснабж.– М., 1979.– С. 139–141.
98. Павлов Г. Д., Ломакина Е. Д., Тугушева В. И. // Там само.– С. 105–108.
99. Naumczyk J., Szpyrkowich L., Zilio Grandi F. // Water Res.– 1989.– V. 23, № 12.– P. 1593–1597.
100. Даль В. В., Замбровская Е. В., Киричек М. Ф., Сафонова А. И.– К.: Наук. думка, 1973.– С. 26.
101. Кульский Л. А., Даль В. В., Иткина М. И., Киричек М. Ф., Миропольский М. У. // Подготовка и очистка пром. стоков.– К.: Наук. думка, 1975.– С. 43–48.
102. Даль В. В., Киричек М. Ф., Кульский Л. А., Миропольский М. У. // Доповіді АН УРСР.– 1974.– № 5.– С. 439–441.
103. Грановская Г. А., Мазо А. А., Мелешко В. П., Славинская Г. В. // Теория и практика сорбционных процессов.– 1971.– Вып. 5.– С. 46–51.
104. Клименко Н. А., Когановский А. М., Савчина Л. А., Врубель Т. Л., Титаренко Н. З. // Химия и технология воды.– 1998.– Т. 20, № 5.– С. 509–522.
105. Митченко А. А., Картель Н. Т., Харьковчук Н. Н. // Сорбц. и хроматограф. процессы.– 2001.– Т. 1, № 5.– С. 861–865.
106. Kovač Z., Mijatović I. // Prehrambenotechnol. revja.– 1977.– V. 15, № 3.– S. 70–71.
107. Kolle W. // Water and Sewage Works.– 1979.– V. 126, № 1.– P. 68–69.
108. Hongve D. // Water Res.– 1989.– V. 23, № 11.– P. 1451–1454.
109. Славинская Г. В., Чикин Г. А., Глянцев Н. И., Кузнецова Н. С. // Всерос. симп. по теории и практике хроматогр. и электрофореза.– Москва (Россия).– 1998.– С. 79.
110. Славинская Г. В., Кузнецова Н. С., Чикин Г. А. // Там само.– С. 909–914.
111. Мамченко А. В., Новоженюк М. С., Крыжановская Е. В. // Химия и технология воды.– 1997.– Т. 19, № 2.– С. 136–142.
112. Там само.– № 3.– С. 242–253.
113. Мамченко А. В., Вайнман А. Б., Пилюпенко И. В., Новоженюк М. С., Ошуркова М. В., Рыжикова Н. В. // Там само.– № 5.– С. 488–493.
114. Пат. № 124499 ГДР. Verfahren zur Molekülsorption an Ionen-austauscherharzen: Пат. № 124499 ГДР / Wolf F., Eckert S., Laqua E.– № 191151; Заявл. 9.02.76; Опубл. 2.03.77.
115. Wolf F., Laqua E. Zur MoleküladSORPTION (Huminsäureadsorption) an bipolaren Ionenaustauscherharzen // Wasser.– 1977.– V. 48.– S. 273–281.
116. Cocheci V., Lungu E., Paunescu D., Strambeanu N. L'evolution de le capacite de rétention des acides humiques sur des masses adsorbantes fortement besiques // Rev. roum. chim.– 1994.– V. 39, № 11.– P. 1267–1273.
117. Cocheci V., Strambeanu N., Ursoiu I., Lungu E. // Ibid.– 1995.– V. 40, № 1.– P. 93–98.
118. Abrams I. M. // Chem. Eng.– 1969.– V. 65.– P. 106–109.
119. Anderson C. T., Maier W. J. // J. Amer. Water Works Assoc.– 1979.– V. 71, № 5.– P. 278–283.
120. Kunin R. F., Suffet I. H. Removal of Humic Material from Drinking Water by Anion Exchange Resins. – Ann. Arbor Sci. Publ., 1980.– 328 p.
121. Стельмашук В., Савчина Л. А. // Химия и технология воды.– 2002.– Т. 24, № 4.– С. 372–383.
122. Rock J. J., Evans S. // J. Amer. Water Works Assoc.– 1979.– V. 71, № 9.– P. 520–524.
123. Мамченко А. В., Крыжановская Е. В. // Химия и технология воды.– 2000.– Т. 22, № 4.– С. 345–353.
124. Таран П. Н. // Санітарна охорона водойми та очистка промислових стічних вод.– К.: Вид-во АН УРСР, 1959.– С. 122–125.
125. Поруцкий Т. В. Биохимическая очистка сточных вод промышленных предприятий.– М.: Химия, 1975.– 256 с.
126. Chow D. H., David M. V. // J. Amer. Water works Assoc.– 1977.– V. 69, № 10.– P. 555–561.
127. Яковлев С. В., Венин В. В. // Водоснабжение и сан. техника.– 1972.– № 11.– С. 34–36.
128. Rebhun M., Manka J. uents // Environ. Sci. Technol.– 1971.– V. 5, № 7.– P. 600–609.
129. Sachdev D. R., Ferris J. J., Clezcery N. L. // J. Water Poll. Control Fed.– 1976.– V. 48, № 3.– P. 532–536.
130. Hunter J. V., Heukelekian H. // J. Water Poll. Control Fed.– 1965.– V. 37, № 6.– P. 1142.
131. Dignac M.-F., Derenne S., Ginestet P., Bruchet A., Knicken H., Largeau C. // Environ. Sci. and Technol.– 2000.– V. 34, № 16.– С. 3389–3394.
132. Heizlar J., Hudoba J. // Technicie Zpravy.– 1986.– № 20.– S. 67–74.
133. Ellis D. J., Jone C. M., Larson R. A., Sckaeffer D. J. // Arch. Environ. Contain. and Toxicol.– 1989.– V. 11, № 3.– P. 373–382.
134. Koppe P. // Informationsbl. Fiderat. Eur. Genässerchutz.– 1972.– № 19.– S. 19, 22–27.
135. Найденко В. В., Колесов Ю. Ф. и др. // Горьк. инж.-строит. ин-т.– Горький, 1985.– 15 с. Деп. в ВИНТИ 28.10.85 г., № 7474 – В.
136. Work S. W., Rothberg M. R., Miller K. G. // J. Amer. Water Works Assoc.– 1980.– V. 72, № 8.– P. 435–440.

137. Stausberg K. M. Verfahren zur Behandlung des aus der Klärstute einer Kläranlage abbaudenden Wassers. – Заявка 4120340 ФРГ, МКИ⁵ C 02 F 1/28, C 02 F 1/78. Заявл. 20.6.91; Опубл. 24.12.92.
138. Scherm M., Lawson C. L. // *Industr. Water Eng.* – 1977. – V. 14, № 6. – P. 16–22.
139. De Walle F. B., Light W. C., Chian E. Sk. // *Environ. Sci. and Technol.* – 1982. – V. 16, № 11. – P. 741–746.
140. Когановский А. М., Левченко Т. М., Рода И. Г. Использование сточных вод в замкнутых системах промышленного водоснабжения. – К.: УкрНИИНТИ, 1979. – 16 с.
141. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. – М.: Химия, 1983. – 288 с.
142. Когановский А. М., Клименко Н. А., Левченко Т. М. – Л.: Химия, 1990. – 256 с.
143. Левченко Т. М., Клименко Н. А., Гора Л. Н., Канавец Р. П., Савчина Л. А. // *Химия и технология воды.* – 1991. – Т. 13, № 8. – С. 730–733.
144. Мамченко А. В., Якимова Т. И., Новоженюк М. С. // *Химия и технология воды.* – 1986. – Т. 8, № 3. – С. 37–39.

W. Stelmashuk, L. Savchyna, N. Antoniuk

THE ROLE OF HUMUS SUBSTANCES IN IN PROCESSES OF WATER PREPARATION (REVIEW)

This review is about the role of humus substances in processes of water preparation for drinking and technical purposes, and the effectiveness of using activated charcoal for their extraction.