

## КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ — УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЯ ВОДНО-СОЛЬОВИХ РОЗЧИНІВ ГУМІНОВИХ РЕЧОВИН

*Досліджені особливості ультрафільтраційної затримки гумінових речовин на ацетатцелюлозних та поліамідних мембранах. Показано, що метод ультрафільтрації дає змогу повністю видаляти з природних вод гумінові кислоти, попереджуючи тим самим утворення канцерогенних хлорорганічних сполук в питній воді. Встановлено, що висока комплексоутворююча здатність гумінових речовин з іонами важких металів дозволяє за певних умов ефективно їх вилучати із природних вод методом ультрафільтрації.*

Останнім часом було виявлено, що гумінові речовини (гумінові та фульвокислоти), які складають 80—90 % від загальної кількості органічних речовин у воді, є причиною появи у питній воді широкої гама хлорорганічних сполук — тригалоїдметанів, фенолів та диоксинів [1]. Як відомо [2], ці сполуки утворюються на станціях водопідготовки в результаті хлорування води. В поверхневій воді гумінові речовини потрапляють внаслідок вимивання з ґрунтів, а також утворюються в процесах ферментативного розкладу тваринних та рослинних залишків безпосередньо в водоймах.

Згідно з сучасними уявленнями [3], молекула гумінової чи фульвокислоти є просторовою сіткою зі сконденсованих ароматичних ядер вуглецю, з якими зв'язані бокові ланцюги. В ароматичних ядрах та бокових ланцюгах містяться карбоксильні, карбонільні, гідроксильні (фенольні та спиртові) групи. Фрагменти молекул можуть бути з'єднані окремими атомами (-O-, -N=) або групами атомів (-NH-, -CH<sub>2</sub>-) (рис. 1). Таким чином, гумінові речовини — це високомолекулярні поліелектроліти, які мають слабкі кислотні властивості.

Методи, що застосовуються для видалення розчинених органічних сполук (коагуляція, флокуляція, сорбція на активованому вугіллі), в ряді випадків є недостатньо ефективними [4]. В той же час баромембранні методи, які відрізняються безреагентністю та екологічністю, дають змогу значно знизити кількість гумінових речовин у поверхневих водах [5, 6].

Враховуючи викладене, перша половина нашої роботи присвячена дослідженню ультра-

фільтраційної затримки гумінових речовин. Для цього були використані ацетатцелюлозні мембрани марок УАМ-200, УАМ-300, УАМ-500 з межею молекулярно-масової затримки (15 000, 30 000 та 50 000). Гумінові речовини були виділені згідно з методикою [7] з торф'яних відкладень р. Ірпінь. Для проведення експериментів було використано розчини гумінових кислот з концентрацією 500 мг/л. рН розчинів дорівнювало 8.

Як і слід було чекати, найбільший коефіцієнт затримки спостерігався на мембрані УАМ-200 (див. таблицю), що мала найменший розмір, а продуктивність збільшувалася в ряду УАМ-500>УАМ-300>УАМ-200 (рис. 2). Значний коефіцієнт затримки гумінових речовин (до 90%) можна пояснити двома причинами. По-перше, молекулярна маса макромолекул гумінових речовин досить велика, що робить їх розміри порівняними з розмірами пор мембран, а, по-друге, певний вплив має відштовхування негативно заряджених молекул гумінових кислот та поверхні ацетатцелюлозної мембрани, яка характеризується негативним поверхневим зарядом. Вплив електростатичного ефекту на підвищення затримки гумінових кислот підтверджується і даними з адсорбційної властивості мембран щодо гумінових речовин. Про ступінь адсорбції можна судити із співвідношення продуктивності мембран по воді до і після ультрафільтрації гумінових речовин. Чим менша адсорбція розчиненої речовини на поверхні мембрани, тим ближче значення відношення продуктивності до 1. Для досліджених мембран це співвідношення складало 0,95; 0,96; 0,95 для мембран УАМ-200, УАМ-300

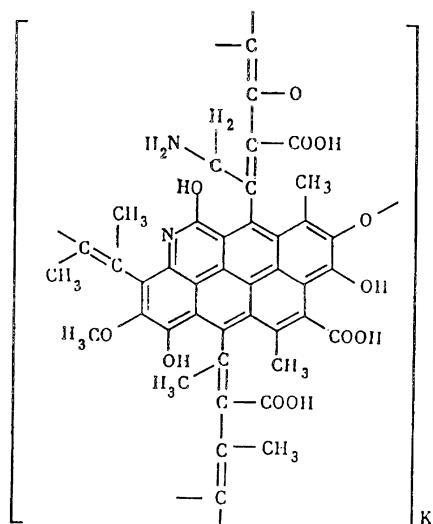


Рис. 1. Схема будови окремого структурного фрагменту молекули гумінової речовини.

та УАМ-500 відповідно, що свідчить про низьку адсорбцію гумінових кислот на мембранах, тобто дія сил електростатичного відштовхування перешкоджає адсорбції речовин на поверхні мембрани.

З іншого боку, на станціях водопідготовки, особливо в весняний період, не забезпечується достатнє очищення води від іонів важких металів (ГДК по деяких металах може перевищувати 2—5 разів). В той же час літературні дані свідчать про те, що гумінові речовини можуть формувати комплекси з важкими металами [8, 9]. В практиці ультрафільтраційного поділу використовується метод ультрафільтрації-комплексотворення, в якому низькомолекулярні неорганічні йони зв'язуються високомолекулярними сполуками, що дає змогу затримувати йони завдяки високій затримці полімеру. Отже, метали, які не затримуються ультрафільтраційними ме-

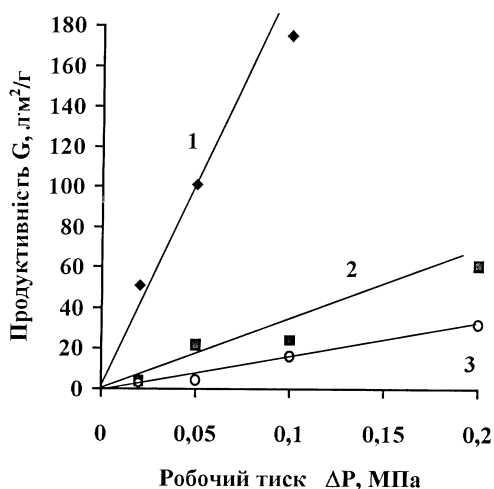


Рис. 2. Залежність продуктивності досліджуваних мембран від робочого тиску при ультрафільтрації розчинів гумінових речовин концентрацією 500 мг/л.

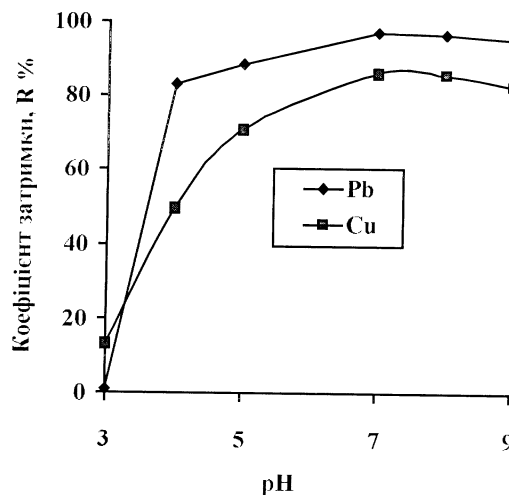


Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки комплексів гумінових кислот зі свинцем та міддю від рН середовища при початковій концентрації металів 1 мг/л.

мбранами, в певних умовах можуть вилучатися у вигляді комплексів з гуміновими речовинами. Ми дослідили ефективність затримки свинцю (Pb) та міді (Cu) в присутності гумінових речовин при різних значеннях рН на промислових ультрафільтраційних поліамідних мембранах з межею молекулярно-масової затримки 20 000 за постійного тиску та іонної сили. рН розчинів задавали в межах від 3 до 9. Розчини моделювали природну воду з вмістом гумінових речовин 30 мг/л.

Встановлено, що присутність у воді гумінових речовин забезпечує затримку низькомолекулярних іонів металів, при цьому затримка металів різко збільшується з підвищенням рН розчину з 3 до 9 (від 1 до 97 та від 13 до 86 % для свинцю та міді відповідно) (рис. 3). В сильнокислому середовищі метали перебувають у вигляді вільних іонів та практично не зв'язані з молекулами гумінових речовин, їхні розміри набагато менші від пор мембран і вони вільно проникають крізь мембрани в фільтрат. При підвищенні рН взаємодія між іонами та молекулами гумінових речовин збільшується, що призводить до послі-

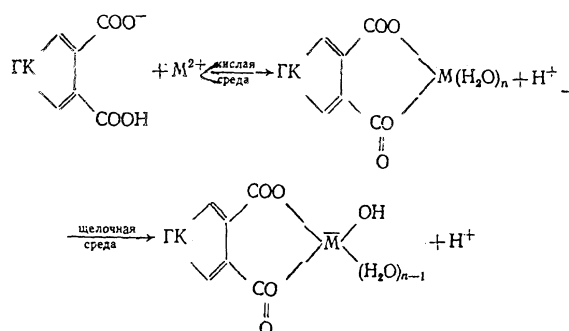


Рис. 4. Схема послідовної заміни протонів функціональних груп гумінових кислот та формування гідроксо(аква)комплексів.

Залежність коефіцієнта затримки гумінових кислот від робочого тиску на різних типах мембран при ультрафільтрації водного розчину гумінових кислот концентрацією 500 мг/л

Таблиця

Робочий тиск, МПа	Коефіцієнт затримки гумінових кислот, R%		
	УАМ-200	УАМ-300	УАМ-500
0,02	99,2	98,8	98,37
0,05	99,5	99,2	98,38
0,1	99,2	99,1	97,5
0,2	99,1	98,9	96,5

довної заміни протонів функціональних груп гумінових кислот та формування гідроксо/(аква)/комплексів (рис. 4).

Згідно з літературними даними, константа стійкості комплексів ( $K_c$ ) досліджуваних металів з гуміновими речовинами справді зростає зі збільшенням рН. В деяких публікаціях наводяться такі значення для  $\lg K_c$ :  $Pb^{2+}$  — 8.7 при рН = 8—10,  $Cu^{2+}$  — 7.0 (рН = 5) — 9.7 (рН = 8—10) [10]. Оптимальний інтервал рН збереження металокомплексів збігається з рН природних вод. У нейтральному середовищі, а більшість природних вод має рН, близьке до 8, ми спостерігаємо високі значення коефіцієнта затримки досліджуваних металів та гумінових кислот. Так, при рН = 7 концентрація іонів  $Pb^{2+}$  у фільтраті дорівнює

0,02 при початковій 0.69, а  $Cu^{2+}$  — 0.116 та 0.951 мг/л відповідно.

Таким чином, метод ультрафільтрації дає змогу ефективно видаляти з природних вод гумінові кислоти, попереджуючи тим самим утворення канцерогенних хлорорганічних сполук у питній воді.

З іншого боку, висока комплексоутворююча здатність гумінових речовин з іонами важких металів може бути використана для вирішення іншої екологічно важливої задачі — видалення важких металів з питної води. Внаслідок комплексоутворення гумінових речовин з важкими металами досягається високий ступінь очищення природних вод одночасно від гумінових речовин та важких металів.

1. Славинская Г. В. // Химия и технология воды.— 1991.— 13, № 11.— С. 1013—1022.

2. Weber W., Voice T., Jodellah A. // J. Amer. Water Works Assoc.— 1983.— 75, № 12.— Р. 612—619.

3. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере.— Москва: Наука, 1993.— 300 с.

4. Мамченко А. В., Новоженюк М. С. // Химия и технология воды.— 1997.— 19, № 3.— С. 242—253.

5. Kabsch-Korbutowich M., Majewska-Nowak K. // Ochrona Srodowiska.— 1996.— 60, № 1.— С. 31—34.

6. Childress A. I., Elimelech M. // J. Membr. scie.— 1996.— 119.— Р. 253—268.

7. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса.— Москва: МГУ, 1981.— 271 с.

8. Rashid M. A. // Soil Sci.— 1971.— 111, № 5.— Р. 298—306.

9. Schnitzer M., Scinner S. // Soil Sci.— 1967.— 103, № 4.— Р. 247—252.

10. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации.— Москва: МГУ, 1990.— 324 с.

*Bryk M. T., Nigmatulin R. R., Alpatova A. L., Veysov B. K.*

## COMPLEXATION — ULTRAFILTRATION OF AQUEOUS AND SALINE SOLUTIONS OF HUMIC SUBSTANCES

The main regularities of ultrafiltration of humic matters on cellulose acetate and polyamide membranes have been studied. Ultrafiltration is shown to efficiently remove humic acids from natural waters, preventing formation harmful chloroorganic substances in drinking water. The high degree of complexation between humic matters and heavy metal ions is determined to permit to completely extract humic acids from natural waters under certain conditions.

## ДО МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ОКИСЛЕННЯ НА ОДИНИЧНІЙ ЗЕРНИНІ

*Проведено аналіз математичної моделі процесу термоокислювальної регенерації активного вугілля, використаного для очищення стічних вод. Отримано новий, точніший вираз для функції обчислення кількості тепла в одиниці об'єму при окисленні адсорбату в одиничній зернині.*

Одним із перспективних методів регенерації активного вугілля нині є низькотемпературна термоокислювальна регенерація з деструкцією адсорбату вільним киснем, який міститься в регенераційних газах. При використанні цього методу відновлюється адсорбційна ємкість адсорбенту, а температурні вимоги в зоні регенерації цілком визначаються тепловим ефектом окислення адсорбату [1, 2]. В [2, 3] розглянуто математичну модель двох стадій цього процесу — прогріву адсорбенту та інтенсивного його окислення — горіння на поверхні активного вугілля.

Модель представляється диференціальними рівняннями в часткових похідних, які в безрозмірній формі мають вигляд [2, 3]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Theta}{\partial x} + \frac{\partial \Theta}{\partial \tau} &= A(\Theta_a - \Theta), \\ \frac{\partial \Theta_a}{\partial \tau} &= -B(\Theta_a - \Theta) + c(\tau, x), \\ \Theta(0, x) &= 0, \Theta_a(0, x) = 0, \Theta(\tau, 0) = 1, \end{aligned} \quad (1)$$

$$\text{де } \Theta = \frac{T - T_0}{T_m - T_0}, \Theta_a = \frac{T_a - T_0}{T_m - T_0}, \tau = \frac{tw}{h}, x = \frac{y}{h},$$

$T$  — поточна температура газу,  $T_a$  — поточна температура адсорбенту,  $T_0$  — початкова температура газу і адсорбенту,  $T_m$  — температура газу (регенераційного), що подається,  $t$  — реальний час,  $w$  — лінійна швидкість регенераційного газу,  $h$  — висота шару адсорбенту,  $y$  — поточна координата висоти колонки з активним вугіллям.

В (1) коефіцієнти  $A$  і  $B$  є інтегральними і включають до себе ряд конкретних фізичних величин

$$A = \frac{\alpha_t \alpha_f h}{(1 - \varepsilon) c w}, B = \frac{\alpha_t \alpha_f h}{\varepsilon c_a w}, \quad (2)$$

де  $\alpha_t$  — коефіцієнт теплопередачі між адсорбентом та газом,  $\alpha_f$  — поверхня теплообміну в одиниці об'єму адсорбенту,  $\varepsilon$  — порозність адсорбенту,  $c$ ,  $c_a$  — відповідно об'ємні коефіцієнти теплоємності газу та адсорбенту.

Функція  $c(\tau, x)$  в (1) визначає кількість тепла в одиниці об'єму в деякий момент часу в точці  $x$ . Зазначимо, що система (1) без цієї функції описує процес прогріву. В [2, 3] наводяться рішення системи (1) для випадків прогріву та окислення, а також вид функції  $c(\tau, x)$ . Наявність рішення системи (1) і результатів фізичних експериментів щодо прогріву колонки та процесу окислення в неї адсорбату дає можливість сформулювати обернену задачу, рішення якої дозволяє визначити деякі з параметрів (2) [2, 3], а також застосувати в подальшому модель для розрахунку оптимальних теплових та концентраційних режимів процесу регенерації. Та, хоча в цілому подана модель виявилася працездатною і функція  $c(\tau, x)$  якісно правильно відображає процес тепловиділення в одиниці об'єму, ретельніше вивчення математичної моделі, яка була основою для отримання цієї функції, виявило деякі її вади. Як відомо [2, 3], функція  $c(\tau, x)$  будувалася з використанням математичної моделі одиничної зернини (далі просто зернини), яка подається в [4]. Але модель [4] виявилася

недосконалою, оскільки базується на деяких хибних припущеннях. Так, у [4] припускалося, що зернина має форму кульки з гладкою поверхнею, внаслідок чого функція  $c(\tau, x)$  виявлялася розривною, що є важливим математичним дефектом (виникає так звана некоректна задача). Другою вадою моделі [4] є одне зайве припущення, яке призводить просто до хибного результату. Нижче пропонується досконаліша, як видається, та позбавлена зазначених вад модель одичної зернини.

Вважатимемо зернину кулькою радіуса  $R$  з шорстким кульовим шаром завтовшки  $\Delta R$ , що цілком підтверджується теорією та практикою [5]. Процес окислення адсорбату в шорсткому шарі опишемо нижче, а поки що викладемо модель окислення в самій кульці. Зазначимо, що, як і в [4], тут також вважається, що процес окислення адсорбату в кульці відбувається шарами від периферії до центра кульки.

Першим рівнянням моделі окислення в зернині є рівняння балансу між кількістю кисню, що вступає у реакцію з адсорбатом у порах зернини, і кількістю кисню, який подається до зони реакції (на відстані  $r$  від центра зернини) за допомогою механізму дифузії

$$D \frac{dc}{dr} = kc, \quad (3)$$

де  $D$  — ефективний коефіцієнт дифузії,  $k$  — швидкість реакції,  $c$  — концентрація кисню в регенераційному газі.

Далі випишемо рівняння балансу між кількістю кисню, що вступив у реакцію, і кількістю адсорбату в порах зернини, який вступив у реакцію

$$4\pi r^2 kc = -4\pi r^2 \frac{dr}{dt} \rho_a \gamma \eta_0, \quad (4)$$

де  $\rho_a$  — густина речовини адсорбенту,  $\gamma$  — відношення маси адсорбату до маси адсорбенту перед початком окислення,  $\eta_0$  — розхід кисню на окислення одиниці маси адсорбату.

Наступним кроком має бути отримання залежності концентрації кисню од відстані від периферії до центра зернини. Вона впливає з рівняння (3), яке інтегрується з урахуванням того, що  $c(R) = c_0$ . Отже, маємо

$$c = c_0 e^{-\frac{k}{D}(R-r)}. \quad (5)$$

Зазначимо, що в [4] така залежність припускається лінійною, але видається, що таке припущення зайве і порушує принцип достатності в моделюванні.

Тепер залишається отримати залежність відстані од часу. Така залежність впливає з (4) та (5). Справді, підставляючи (5) в (4) та інтегруючи, маємо

$$r = R - \frac{D}{k} \ln \left[ 1 + \frac{k^2 c_0}{D \rho_a \gamma \eta_0} (t - t'_c) \right], \quad (6)$$

де  $t'_c$  — час початку реакції на поверхні кульки, або, вводячи безрозмірні параметри,

$$\delta = \frac{D}{kR}, \quad \beta = \frac{k^2 c_0 h}{D \rho_a \gamma \eta_0 w}, \quad \rho = \frac{r}{R},$$

$$\rho = 1 - \delta \ln [1 + \beta(\tau - \tau'_c)], \quad \frac{d\rho}{d\tau} = -\frac{\delta\beta}{1 + \beta(\tau - \tau'_c)}.$$

Таким чином, є все для отримання формули швидкості виділення тепла в об'ємі зернини в одиницю часу

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{4\pi r^2 \rho_a \gamma \epsilon \kappa}{\frac{4}{3}\pi R^3} \frac{dr}{dt}, \quad (7)$$

де  $\kappa$  — кількість тепла, яка виділяється при окисленні одиниці маси адсорбату, або остаточно після перетворень та усереднення

$$c(\tau, x) = P \frac{[1 - \delta \ln(1 + \beta(\tau - \tau'_c))]^2}{1 + \beta(\tau - \tau'_c)} U(\tau - \tau'_c) [1 - U(\tau - \tau_e)], \quad (8)$$

де  $U(x)$  — ступенева функція Хевісайда,  $\tau_e$  — час закінчення процесу окислення адсорбату в зернині,

$$P = \frac{3c_0 \kappa h k}{c_a w \eta_0 R (T_{in} - T_0)}.$$

Очевидно, що ця

функція в якісному плані цілком є аналогічною функції із [4], але істотно відрізняється від неї. Отже, визначена функція тепловиділення на інтервалі  $[\tau'_c, \tau_e]$ .

Перейдемо до процесу окислення в шорсткому шарі, що дасть змогу визначити її на інтервалі  $[\tau_e, \tau'_c]$ . Тут, внаслідок невеликої товщини шару, концентрація кисню в ньому буде майже постійною, що цілком обґрунтовано дає можливість припустити, що реакція окислення проходить з постійною швидкістю. Крім того, шорсткість — це виступи різної форми на поверхні кульки й, оскільки раніше було припущення, що процес окислення починається і триває шарами, то з цього витікає, що поверхня реакції має збільшуватися від нуля (на відстані  $R + \Delta R$  від центра кульки) до повної поверхні кульки  $4\pi R^2$  (на відстані  $R$  від центра кульки). Найпростіше

та найзручніше залежність площини реакції від радіусу вважати лінійною

$$S(r) = \frac{4\pi R^2}{\Delta R} (R + \Delta R - r). \quad (9)$$

Бачимо, що  $S(R + \Delta R) = 0$  і  $S(R) = 4\pi R^2$ .

Тепер, маючи на увазі, що  $kc_0 = k_1 = const$ , аналогічно попередньому неважко отримати такі співвідношення:

$$\rho = 1 + \Delta\rho - \frac{k_1 h}{\rho_a \gamma_0 w R} (\tau - \tau_c), \quad \Delta\rho = \frac{\Delta R}{R}, \quad (10)$$

де  $\tau_c$  — час початку процесу окислення адсорбату, а швидкість окислення адсорбату в шортковому шарі буде мати вигляд

$$c(\tau, x) = P_1 (\tau - \tau_c) U(\tau - \tau_c) [1 - U(\tau - \tau'_c)], \quad (11)$$

$$\text{де } P_1 = \frac{3k_1^2 \kappa h^2}{c_a \eta_0^2 \rho_a \gamma w^2 R \Delta R (T_m - T_0)}.$$

Об'єднуючи (8) та (11), остаточно маємо

$$c(\tau, x) = \begin{cases} P \frac{[1 - \delta \ln(1 + \beta(\tau - \tau_c - \Delta\tau))]^2}{1 + \beta(\tau - \tau_c - \Delta\tau)} U(\tau - \tau'_c) [1 - U(\tau - \tau_c)], & 0 \leq r \leq R, \\ P_1 (\tau - \tau_c) U(\tau - \tau_c) [1 - U(\tau - \tau'_c)], & R \leq r \leq R + \Delta R. \end{cases} \quad (12)$$

Легко переконатися, що при  $\tau = \tau_c + \Delta\tau$ , тобто при  $\tau = \tau'_c$  буде виконуватися рівність  $P = P_1 \Delta\tau$ , з чого виникає безперервність фун-

кції (12) в точці  $\tau = \tau'_c$  і взагалі на інтервалі  $[\tau_c, \tau_e]$ . Графічне зображення отриманої функції має вигляд

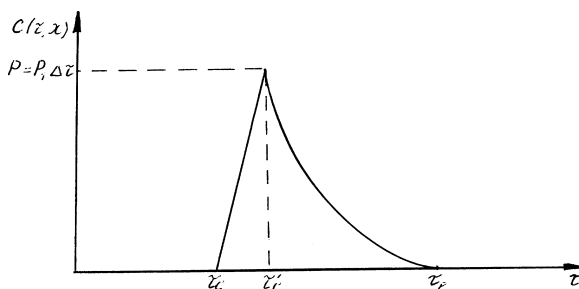


Рис. 1.

Слід зазначити, що в (12) час  $\tau_c$ , за який шар адсорбенту, що перебуває на відстані  $x$  від початку процесу, прогріється до температури його самозаймання, є невідомою функцією від  $x$ , тобто  $\tau_c = \tau_c(x)$ .

Необхідно також зазначити, що сформульовані припущення щодо процесів у поверхневому

шарі хоч і дають змогу задовільно їх формально описати, вони є дещо спрощені й потребують ретельнішого теоретичного та експериментального вивчення. Це буде предметом дальших досліджень.

1. Зависимость параметров термоокислительной регенерации активных углей от содержания свободного кислорода в регенерирующих газах / Н. А. Клименко, С. В. Гречаник, В. В. Слободян, М. Н. Тимошенко // Хим. технология. — 1990. — № 2. — С. 66—69.

2. Моделирование стадии прогрева при термоокислительной регенерации активного угля, отработанного при очистке сточных вод / Н. Н. Редковский, А. А. Антонюк и др. // Химия и технология воды. — 1990. — 12, № 11. — С. 963—967.

3. Математическая модель термоокислительной реге-

нерации активного угля, использованного при очистке сточных вод / Н. Н. Редковский, А. А. Антонюк и др. // Химия и технология воды. — 1991. — 13, № 1. — С. 9—11.

4. Математическая модель тепломассопереноса в слое катализатора-адсорбента при его регенерации / Е. Н. Муравьева, А. Г. Антоненков, А. Г. Муравьев // Ленинград: ЛТИ, 1988. — 11 с. — Деп. в ОНИИТЭХИМ (г. Черкассы) 31.12.87, № 131-ХП88.

5. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, Д. П. Пошкус. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. — М.: Химия, 1975. — 384 с.

*Antoniuk A. A., Antoniuk N. G., Grechanik S. V., Klimenko N. A.*  
**TO MODELING OF OXIDANT PROCESS  
ON THE SINGLE GRAIN**

*The analysis of the mathematical model of thermooxidant regeneration process on active carbon used for purifying of sewage water are made. The new most exactly expression of function for heat quantity calculation in the unit of volume on the adsorbate oxidation on the single grain are obtained.*