

Anastassiya KRUTKO*, Jacek A. WIŚNIEWSKI*, Marek MOŁCZAN*

OCENA WPLYWU WYBRANYCH ANIONÓW NA SKUTECZNOŚĆ USUWANIA SUBSTANCJI ORGANICZNYCH Z WODY Z WYKORZYSTANIEM MAGNETYCZNEJ ŻYWICY ANIONOWYMIENNEJ MIEX®

Proces wymiany anionów z wykorzystaniem magnetycznej anionowymiennej żywicy MIEX® stanowi alternatywę koagulacji przy usuwaniu naturalnych substancji organicznych z wody. Dla wody modelowej o barwie 20 mg Pt/dm³ w testach kinetycznych ustalono optymalną dawkę żywicy (15 cm³/dm³) i czas kontaktu z wodą (20 min). Przy dwukrotnie podwyższonych stężeniach konkurencyjnych anionów zaobserwowano zmniejszenie skuteczności obniżenia barwy i absorpcji, na co największy wpływ miało zwiększenie stężenia siarczanów (przy optymalnej dawce i czasie kontaktu dla barwy - z 99% do 95%, dla absorpcji - z 97% do 95%). Badaniom poddano również skuteczność metody przy zwiększonej zawartości wodorowęglanów, azotanów i chlorków.

1. WSTĘP

Naturalne substancje organiczne (NSO) stanowią mieszaninę związków organicznych obecnych w wodach naturalnych, szczególnie w wodach powierzchniowych [4]. Źródłem tych związków są przemiany chemiczne i biologiczne, jakie zachodzą w szczątkach roślinnych i zwierzęcych. Przeważający udział w NSO mają związki o charakterze hydrofobowym, które odpowiadają za ponad połowę rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w wodzie [4]. Są one znane w literaturze naukowej jako substancje humusowe.

W procesie dezynfekcji wody, związki organiczne reagują z dezynfektantem tworząc szkodliwe halogenowe związki organiczne (TOX). Największą ilość wśród rozpoznanych związków TOX stanowią trihalometany (THM) (ok. 20%) oraz kwasy halogenoocetowe (HA) (10%) [9]. Ze względu na kancerogeny charakter tych związków, ich zawartość

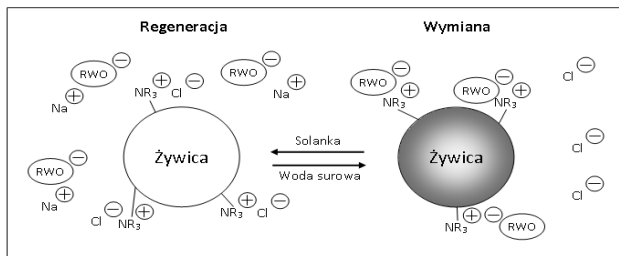
* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław.

jest limitowana w wodzie do spożycia w Unii Europejskiej (THM) oraz w USA (THM, HA) [10, 11].

Podstawowym procesem stosowanym w technologii oczyszczania wody w celu usunięcia NSO jest koagulacja. Proces ten pozwala na skuteczne usunięcie wielcząsteczkowej frakcji hydrofobowej, podczas gdy małącząsteczkowa frakcja hydrofilowa usuwana jest z mniejszą skutecznością [4]. Z tego powodu, w przypadku oczyszczania wody o dużym udziale małącząsteczkowych związków organicznych, obserwuje się niską skuteczność usuwania NSO w procesie koagulacji [3]. Wysoką skutecznością usuwania substancji organicznych z wody charakteryzuje się proces adsorpcji na węglu aktywnym, jednak odbywa się to kosztem szybkiego wyczerpania pojemności sorpcyjnej. Wysokie efekty w tym zakresie pozwala osiągnąć membranowy proces nanofiltracji, jednak należy pamiętać, że w procesie tym zachodzi jednoczesne zmiękczenie wody [1], co nie jest korzystne w przypadku wody o małej twardości początkowej.

Z powyższych względów poszukuje się alternatywnych metod usuwania związków organicznych z wody. Jedną z takich metod jest wymiana anionów z wykorzystaniem magnetycznej żywicy anionowymiennej MIEX[®]. Z danych literaturowych wynika, że proces wymiany anionów charakteryzuje się preferencyjnym usuwaniem małącząsteczkowych związków organicznych, odpowiedzialnych za hydrofilową frakcję NSO [2, 4], których skuteczność usuwania w procesie koagulacji jest niewystarczająca. Dotychczasowe prace nad usuwaniem naturalnych substancji organicznych z wody z wykorzystaniem żywicy anionowymiennej MIEX[®] wskazują, że proces ten charakteryzuje się wysoką skutecznością w zakresie usuwania rozpuszczonych związków węgla [6, 7].

MIEX[®] (Magnetized Ion-Exchange Resin) jest makroporową, silnie zasadową żywicą anionowymienną, której ziarna posiadają wewnątrz element magnetyczny. Ze względu na mały rozmiar ziaren żywicy (ok. 180 μm) możliwa jest szybka wymiana anionów, natomiast komponent magnetyczny powoduje aglomerację ziaren w duże skupiska, które mogą być skutecznie usunięte z wody w procesie sedymentacji. Na rys. 1 przedstawiono zasadę działania żywicy anionowymiennej MIEX[®]. Można zauważyć, że żywica pracuje w naprzemiennych cyklach wymiany anionów i regeneracji: w fazie wymiany anionów – aniony z oczyszczanej wody (w tym makroaniony RWO) łączą się z grupami jonowymi żywicy, zaś w procesie regeneracji – grupy jonowe obsadzane są anionami czynnika regenerującego (NaCl).



Rys. 1. Zasada działania żywicy anionowymiennej MIEX[®]

2. METODYKA BADAŃ

2.1. ROZTWORE BADAWCZE

Do przygotowania roztworów modelowych użyto wodę pochodzącą z terenu torfowiska w Batorowie. Woda z torfowiska charakteryzowała się następującymi parametrami: pH: 4,7; barwa: 218,9 mg Pt/dm³; zasadowość: 0,1 mval/dm³; siarczany: 16 mg/dm³; chlorki: ślady; azotany: 6,6 mg/dm³

Wodę modelową o intensywności barwy równej 20 mg Pt/dm³ przygotowano poprzez odpowiednie rozcieńczenie wody z torfowiska za pomocą wody dejonizowanej. Następnie, dodawano do wody obliczoną naważkę soli sodowych (NaHCO₃, Na₂SO₄, NaCl, i NaNO₃) w celu uzyskania stężenia anionów na poziomie występującym w wodzie wodociągowej. Stężenia te wynosiły: HCO³⁻ – 3,4 mval/dm³, SO₄²⁻ – 110 mg/dm³, Cl⁻ – 41,7 mg/dm³, NO³⁻ – 18,9 mg/dm³.

W drugiej części badań (której celem była ocena wpływu zwiększonego stężenia anionów mineralnych na efektywność usuwania anionów organicznych wywołujących barwę wody), przygotowano wody modelowe o dwukrotnie zwiększonym stężeniu kolejnych anionów.

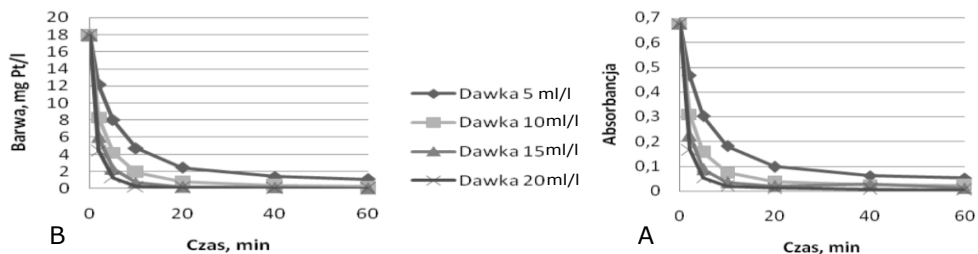
2.2. TESTY KINETYCZNE

Celem testu kinetycznego jest uzyskanie danych o szybkości usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody przy różnych dawkach żywicy oraz wybór optymalnych wartości dawek żywicy i czasu kontaktu. Test kinetyczny wykonywano wg procedury opisanej w [5]. Badania prowadzono w zlewkach o pojemności 1 dm³, przy różnych dawkach żywicy: 5, 10, 15 i 20 cm³/dm³. Po dodaniu do wody określonej dawki żywicy, zawartość zlewek poddano intensywnemu mieszaniu w czasie 60 min. Intensywność mieszania dobrano tak, aby zapewnić utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym oraz uzyskać równomierny jej rozdział w całej objętości wody. Próbkę do analiz pobierano początkowo co 2,5–5 min, a późniejszej fazie procesu wymiany anionów – co 10–20 min, nie przerywając mieszania. Pobraną próbkę sączone przez filtr membranowy 0,45 μm, a następnie oznaczano: barwę oraz absorbancję w UV_{254nm}. Ponadto, w wodzie surowej oraz po czasie kontaktu 60 min oznaczano stężenie anionów: wodorowęglanów (jako zasadowość), siarczanów, chlorków i azotanów.

Po wyborze optymalnej dawki żywicy, przeprowadzono testy kinetyczne dla wody, w której zwiększono dwukrotnie stężenie kolejnych anionów. Badania te prowadzono przy stałej dawce żywicy (15 cm³/dm³).

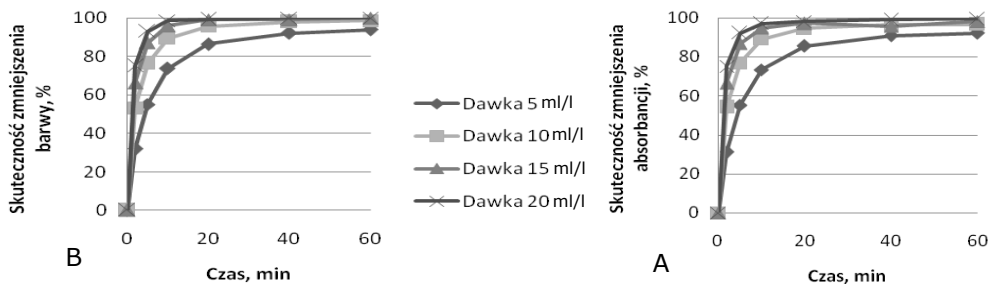
3. WYNIKI BADAŃ

Na rys. 2 przedstawiono przebieg procesu usuwania związków organicznych (mierzonej intensywnością barwy oraz absorbancją w ultrafiolecie), przy różnych dawkach żywicy MIEX[®].



Rys. 2. Spadek intensywności barwy wody (B) oraz absorbancji (A) przy różnych dawkach żywicy MIEX[®]

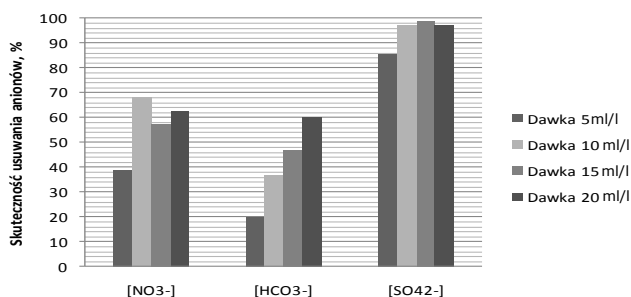
Zauważono, że szybkość procesu rośnie wraz ze wzrostem dawki żywicy, w wyniku czego skróceniu ulega czas niezbędny do osiągnięcia minimalnego stężenia substancji organicznych w oczyszczanej wodzie. Stwierdzono, że najmniejsze dawki żywicy (tj. 5 i 10 cm^3/dm^3) nie zapewniają odpowiedniej efektywności procesu usuwania NSO z wody, proces wymiany anionów przebiega stosunkowo wolno, a stężenie substancji organicznych pozostających w wodzie jest relatywnie duże. Za korzystną przyjęto dawkę równą 15 cm^3/dm^3 : dawka ta zapewnia szybki przebieg procesu wymiany anionów i wysoką jego skuteczność. I tak, już po 10 min kontaktu wody z żywicą uzyskano 96% zmniejszenia barwy oraz 95% zmniejszenia absorbancji (rys. 3). Skuteczności te wzrosły po 20 min kontaktu, odpowiednio, do 99 i 97%. Po 60 min uzyskano całkowite usunięcie barwy oraz 98% obniżenia absorbancji.



Rys. 3. Skuteczność zmniejszenia barwy wody (B) oraz absorbancji (A) przy różnych dawkach żywicy MIEX[®]

Jednocześnie zaobserwowano, że zwiększenie dawki żywicy do $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ powoduje tylko niewielki wzrost szybkości wymiany anionów, co powoduje zwiększenie skuteczności usuwania anionów NSO w początkowej fazie procesu. W dalszej części procesu (od 10 do 60 min) skuteczność wymiany anionów substancji organicznych wzrasta w nieznacznym stopniu. Przedstawiony powyżej efekt rosnącej skuteczności procesu wymiany anionów NSO na aniony chlorkowe przy wzrastającej dawce żywicy MIEX[®] należy wiązać z większą ilością dostępnych grup jonowych żywicy – w wyniku tego rośnie szybkość wymiany anionów oraz ilość anionów NSO związanych przez grupy jonowe żywicy.

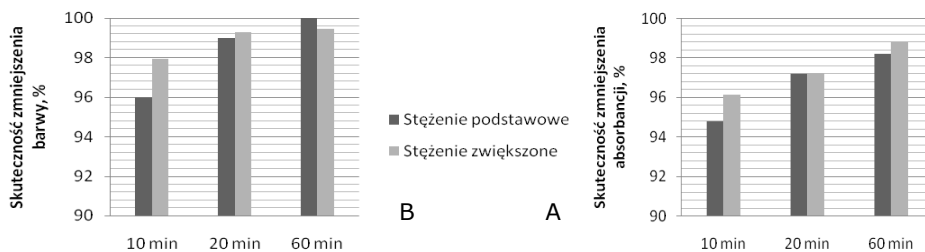
Należy zwrócić uwagę, że w wyniku kontaktu żywicy z wodą zachodzi również usuwanie anionów nieorganicznych drogą ich wymiany na jony chlorkowe. Stwierdzono, że skuteczność usuwania zależy przede wszystkim od ładunku anionu, a w drugiej kolejności – od rozmiaru anionu. Dwuwartościowe jony siarczanowe są usuwane z wody ze skutecznością 97,3% już przy dawce żywicy równej $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (rys. 4), a przy dawce $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ – usunięcie tych jonów wzrasta do 98,5%. Jest to oczywiście związane z intensyfikacją sił elektrostatycznego przyciągania jonów SO_4^{2-} przez grupy jonocenne żywicy. Natomiast w przypadku jonów HCO_3^- , skuteczność ich usuwania jest wyraźnie mniejsza i przy dawce żywicy równej $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wynosi tylko 46,7% (rys. 4). Efekt ten należy przypisać stosunkowo dużemu rozmiarowi jonu (promień jonu hydratyzowanego wynosi $0,394 \text{ nm}$ [8]), co znacznie spowalnia jego transport do grup jonowych znajdujących się wewnątrz ziarna żywicy. Z kolei, mały rozmiar jonów NO_3^- (promień jonu hydratyzowanego wynosi $0,335 \text{ nm}$ [8]) ułatwia ich transport do grup jonowych żywicy, w wyniku czego skuteczność wymiany tych jonów na jony chlorkowe jest większa, niż jonów HCO_3^- .



Rys. 4. Skuteczność usuwania anionów nieorganicznych z wody przy różnych dawkach żywicy MIEX[®]. Czas kontaktu żywicy z wodą: 60 min

W drugiej części badań przeanalizowano wpływ zwiększonego stężenia nieorganicznych anionów na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody. Na kolejnych rysunkach porównano przebieg procesu usuwania anionów substancji organicznych z wody modelowej o podstawowym stężeniu anionów nieorganicznych oraz z wody o dwukrotnie wyższym stężeniu określonego anionu. Można zauważyć, że tylko w przypadku jonów NO_3^- nie obserwuje się wpływu zwiększonego stężenia tych

jonów na szybkość i skuteczność obniżenia barwy wody (rys. 5). Jest to zapewne związane z relatywnie niskim stężeniem tych jonów, nawet w roztworze o podwyższonym stężeniu: stężenie jonów azotanowych wynosi $0,61 \text{ mval/dm}^3$, co stanowi 8,1% stężenia równoważnikowego wszystkich nieorganicznych anionów w tej wodzie.



Rys. 5. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów azotanowych po czasie: 10, 20 i 60 min. Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Analizując wpływ pozostałych anionów należy zwrócić uwagę, że zwiększone stężenie chlorków, siarczanów lub wodorowęglanów wykazuje konkurencyjne działanie wobec anionów NSO (rys. 6, 7, 8). Jest to szczególnie zauważalne w przypadku jonów chlorkowych: zwiększone stężenie tych jonów powoduje spadek skuteczności obniżenia barwy i absorpcji w pierwszej fazie procesu wymiany anionów (rys. 6). Przyczyną tego zjawiska jest stosunkowo wysokie stężenie jonów Cl^- ($2,35 \text{ mval/dm}^3$), które stanowi 28,1% stężenia równoważnikowego wszystkich nieorganicznych anionów w tej wodzie. Ponadto, mały rozmiar tych jonów (promień jonu hydratyzowanego wynosi $0,332 \text{ nm}$ [8]) ułatwia dyfuzję tych jonów do grup jonowych żywicy. W takich warunkach jony chlorkowe mogą wypierać z grup jonowych aniony NSO.



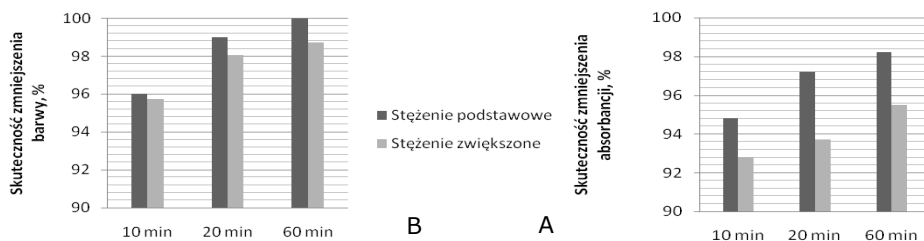
Rys. 6. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów chlorkowych po czasie: 10, 20 i 60 min. Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Analizując wpływ zwiększonego stężenia jonów siarczanowych i wodorowęglanowych na skuteczność usuwania anionów substancji organicznych stwierdzono, że nie jest on tak wyraźny, jak w przypadku jonów chlorkowych. Jony SO_4^{2-} są usuwane z wody przez żywicę MIEX[®] z bardzo wysoką skutecznością (rys. 4), jednak ich zwiększone stężenie powoduje tylko niewielki spadek skuteczności obniżenia barwy i absorbancji w pierwszej fazie procesu wymiany anionów (rys. 7). Oznacza to, że jony siarczanowe nie stanowią znaczącej konkurencji (nawet przy zwiększonym stężeniu tych jonów) dla anionów substancji organicznych. Wpływ na to może mieć stosunkowo duży rozmiar jonu SO_4^{2-} (0,379 nm [8]), co może spowalniać transport tych jonów do grup jonowych żywicy.



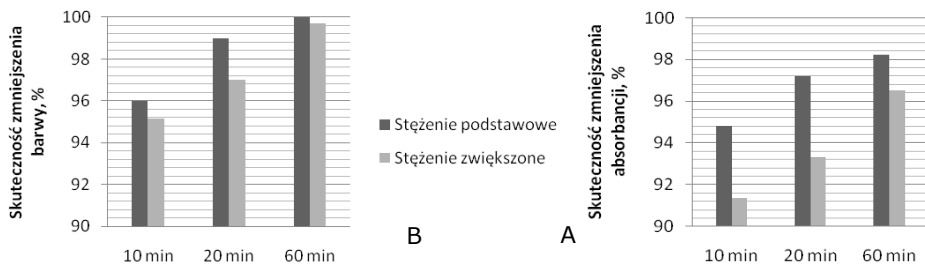
Rys. 7. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorbancji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów siarczanowych po czasie: 10, 20 i 60 min.
Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Podobny efekt zaobserwowano w przypadku jonów wodorowęglanowych (rys. 8). Zwiększone stężenie tych jonów wywołuje stosunkowo niewielki spadek skuteczności obniżenia barwy i absorbancji, ale dotyczy to pełnego czasu procesu wymiany anionów. Jon HCO_3^- jest największym w grupie analizowanych anionów (0,394 nm [8]). Jego wielkość powoduje spowolnienie dyfuzji tych jonów do grup jonowych żywicy, a tym samym ograniczoną konkurencyjność tych jonów wobec anionów NSO.



Rys. 8. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorbancji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów wodorowęglanowych po czasie: 10, 20 i 60 min.
Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Zbadano również efekt zwiększonego stężenia wszystkich towarzyszących anionów nieorganicznych na skuteczność obniżenia barwy i absorpcji w wodzie. Zaobserwowano stosunkowo niewielki wpływ zwiększonego stężenia anionów na skuteczność obniżenia barwy wody (rys. 9B). Zarazem zaobserwowano wielokrotny wpływ wysokiego stężenia anionów w zakresie obniżenia absorpcji badanej wody (rys. 9A). Przyczyną tego zjawiska może być zróżnicowanie wielkości anionów substancji organicznych odpowiedzialnych za barwę i absorpcję wody.



Rys. 9. Skuteczność zmniejszenia barwy (B) oraz absorpcji (A) wody o składzie podstawowym oraz wody o zwiększonym stężeniu jonów: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , po czasie: 10, 20 i 60 min. Dawka żywicy: $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$

Oznacza to, że aniony nieorganiczne – szczególnie te o małym rozmiarze i odpowiednio wysokim stężeniu (np. aniony Cl^-) – konkurują z anionami substancji organicznych odpowiedzialnymi za absorpcję wody o miejsca w grupach jonowych żywicy. W związku z powyższym, należy przyjąć, że w procesie usuwania naturalnych substancji organicznych z wody z wykorzystaniem żywicy anionowymiennej MIEX[®], należy uwzględnić spadek skuteczności usuwania substancji NSO z wody, która charakteryzuje się zwiększonym stężeniem anionów nieorganicznych (szczególnie chlorków).

4. WNIOSKI

Magnetyczna żywica anionowymienna MIEX[®] umożliwiła skuteczne usunięcie naturalnych substancji organicznych z wody. Dla wody o typowym stężeniu anionów nieorganicznych i barwie równej $20 \text{ mg Pt}/\text{dm}^3$, korzystna dawka żywicy wyniosła $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, przy czasie kontaktu żywicy z wodą równym 20 min. W takich warunkach, skuteczność obniżenia barwy i absorpcji wody wyniosła, odpowiednio, 99 i 97,2%.

Procesowi usuwania naturalnych substancji organicznych z wody towarzyszy wymiana nieorganicznych anionów na jony chlorkowe. Skuteczność usuwania tych anio-

nów z wody zależy od ładunku anionu, jego rozmiaru i stężenia. Największą skuteczność uzyskano dla jonów siarczanowych (98,5%, przy dawce żywicy 15 cm³/dm³), natomiast w przypadku jonów wodorowęglanowych zaobserwowano znacznie mniejszą wymianę na jony chlorkowe (46,7%).

Wzrost stężenia anionów nieorganicznych powodował zmniejszenie skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Największy wpływ na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody miały jony chlorkowe: wzrost stężenia tych jonów z 42 do 84 mg/dm³ powodował zmniejszenie skuteczności obniżenia barwy wody z 99 do 95% oraz absorbancji wody z 97 do 95% (przy dawce żywicy 15 cm³/dm³ i po czasie kontaktu 20 min).

LITERATURA

- [1] BODZEK M., KONIECZNY K., *Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody*, Oficyna Wydawnicza Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
- [2] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., *Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange*, Water Research, Vol. 36, No. 20, 5066–5073.
- [3] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J.P., *Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC)*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 6–7, 1635–1643.
- [4] MATILAINEN A., GJESSING E.T., LAHTINEN T., HED L., BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ A., *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, No. 11, 1431–1442.
- [5] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., CELER K., *Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®] DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, Vol. 27, No. 2, 3–7.
- [6] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., SICIŃSKI T., STRÓŻ J., *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®] DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, Vol. 27, No. 4, 19–26.
- [7] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX[®] do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy*, Ochrona Środowiska, 2006, Vol. 28, No. 2, 23–26.
- [8] NIGHTINGALE E.R., *Phenomenological theory of ion salvation. Effective radii of hydrated ions*, The Journal of Physical Chemistry, 1959, Vol. 63, No. 9, 1381–1387.
- [9] RICHARDSON S.D., *Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water*, Trends in Analytical Chemistry, 2003, Vol. 22, No. 10, 666–684.
- [10] Dyrektywa Rady 98/83/WE z dnia 3 listopada 1998 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.
- [11] United States Environmental Protection Agency, National Primary Drinking Water Regulations, 816-F-09-0004, May 2009.

THE EFFECT OF SELECT ANIONS ON THE MIEX[®] ANION EXCHANGE PROCESS
FOR REMOVAL OF ORGANIC MATTER FROM WATER

The MIEX[®] anion exchange process is an alternative to coagulation for the removal of organic matter from water. Using water with color 20 mg Pt/dm³ as a model, the optimal resin dosage (15 cm³/dm³) and water contact time (20 min) were obtained using a kinetic assay.

When competing anions were doubled, there was an observed decline in the reduction of color and absorbance.

The effect of increasing the concentration of bicarbonate, nitrate, chloride, and sulfate were examined. Of these anions, sulfate had the largest observed influence, reducing color from 99% to 95%, and reducing absorbance from 97% to 95%.