

Agnieszka URBANOWSKA*, Małgorzata KABSCH-KORBUTOWICZ*

WTÓRNE ZANIECZYSZCZENIE WODY W PROCESIE WYMIANY JONOWEJ STOSOWANEJ DO USUWANIA NATURALNYCH SUBSTANCJI ORGANICZNYCH

Proces wymiany jonowej, stosowany od wielu lat do usuwania z wody przede wszystkim składników mineralnych, znajduje obecnie także zastosowanie do usuwania makrocząsteczek organicznych z wody przeznaczonej do spożycia. Wynika to z faktu, że znaczna część naturalnych substancji organicznych ma charakter makroanionów, toteż mogą być one usuwane na żywicach anionowymiennych. Także frakcja związków organicznych pozbawiona ładunku elektrycznego może zostać usunięta z wody w wyniku adsorpcji na jonitach. W badaniach określono przydatność różnych żywic anionowymiennych do usuwania związków organicznych z wody oraz skuteczność sedymentacji testowanych żywic. Uzyskane wyniki badań pokazały, że proces wymiany jonowej może być skutecznie wykorzystywany do usuwania naturalnych substancji organicznych z roztworów wodnych. Najbardziej skuteczną spośród badanych żywic okazała się makroporowata żywica MIEX[®]. Stwierdzono również, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej powoduje przedostawanie się do oczyszczonej wody drobnych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji.

1. WSTĘP

Woda jest jednym z najcenniejszych związków chemicznych na Ziemi. Z uwagi na zmieniający się klimat oraz wzrost stopnia zanieczyszczenia tego komponentu środowiska, zasoby wody, zwłaszcza wody słodkiej, są cały czas szacowane i prognozowane. Woda warunkuje życie na Ziemi i jest powszechnie wykorzystywana we wszystkich gałęziach gospodarki. Aby można ją było bezpiecznie użytkować, ujmowana ze źródła woda powinna być poddawana oczyszczaniu tak, aby spełniała odpowiednie

* Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, agnieszka.urbanowska@pwr.edu.pl

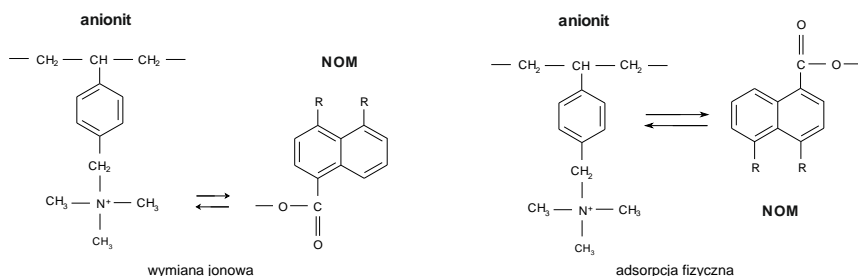
normy. W zależności od przeznaczenia wody (cele wodociągowe, spożywcze, chłodnicze, kotłowe itd.) oraz od stopnia jej zanieczyszczenia stosuje się odpowiednie procesy oczyszczania. Ich wybór uzależniony jest także od kosztów procesu.

Wody naturalne, będące źródłem wody surowej dla układów technologicznych zakładów oczyszczania wody, zawierają liczne zanieczyszczenia organiczne i nieorganiczne. Do zanieczyszczeń występujących najczęściej w wodach powierzchniowych można zaliczyć naturalne substancje organiczne (NOM), a wśród nich głównie substancje humusowe, fenole, tłuszcze, sterole, cukry, węglowodory, aminokwasy i in. Usuwanie naturalnych rozpuszczonych substancji organicznych jest bardzo ważne, m. in. ze względu na zmniejszenie ryzyka powstawania ubocznych produktów dezynfekcji podczas chlorowania wód naturalnych. Zawartość związków organicznych w wodach powoduje także wzrost kosztów oczyszczania wody w wyniku konieczności stosowania dużych dawek chemikaliów, w tym koagulantów i środków dezynfekujących [9]. Ponadto, NOM przyczyniają się do zmniejszenia efektywności niektórych procesów oczyszczania wody, poprzez blokowanie powierzchni membran oraz wymienniczy jonowych. Z kolei, w sieci dystrybucji wody substancje organiczne przyczyniają się do rozwoju mikroorganizmów [6]. Z uwagi na stale rosnące wymagania dotyczące jakości wody do spożycia, skuteczne usuwanie z wody naturalnych substancji organicznych wymaga udoskonalenia istniejących i opracowania nowych metod oczyszczania wody [1, 11, 15].

Do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody najczęściej stosuje się procesy koagulacji oraz adsorpcji i/lub utleniania chemicznego. Ze względu na zróżnicowane właściwości poszczególnych frakcji substancji organicznych, skuteczność ich usuwania przy użyciu tych procesów jest bardzo zróżnicowana [8, 10, 13]. Koagulacja pozwala na usunięcie związków o dużej masie cząsteczkowej, podczas gdy w procesie adsorpcji preferencyjnie usuwane są frakcje małowcząsteczkowe. Zastosowanie utleniania chemicznego może zaś skutkować powstaniem ubocznych produktów, spośród których część charakteryzuje się silnymi właściwościami kancerogennymi. Alternatywą dla klasycznych procesów może być proces wymiany jonowej z użyciem syntetycznych żywic jonowymiennych.

Pierwsze prace nad zastosowaniem żywic anionowymiennych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody podjęto pod koniec lat 70. XX wieku [2]. Możliwość zastosowania żywic jonowymiennych do tego celu wynika z faktu, iż znaczna grupa makrocząstek organicznych występujących w wodach ma charakter jonowy. W odczynie obojętnym związki humusowe zachowują się jak ujemnie naładowane koloidy lub anionowe polielektrolity [3]. Źródłem ujemnych ładunków tych związków są przede wszystkim grupy karboksylowe i fenolowe, z których jon wodorowy oddysocjowuje w miarę wzrostu wartości pH. Według danych literaturowych [4, 5], w procesie wymiany jonowej możliwe jest, skuteczniejsze niż ma to miejsce w przypadku konwencjonalnych procesów uzdatniania wody, usuwanie małowcząsteczkowej frakcji NOM. Zastosowanie procesu wymiany jonowej pozwala wykorzy-

stać różne mechanizmy separacji związków organicznych. W warunkach, gdy makrocząsteczki organiczne są niezdysonowane lub w roztworach o dużej sile jonowej, o efekcie procesu oczyszczania decyduje fizyczna adsorpcja na żywicy, będąca rezultatem występowania sił van der Waalsa pomiędzy hydrofobowymi centrami makrocząsteczek organicznych i matrycą polimeru. Natomiast kiedy NOM występuje głównie w postaci makroanionów, o ich eliminacji decyduje zjawisko wymiany jonowej, wynikające z występowania oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy grupami jonowymi żywicy i grupami funkcyjnymi makrocząsteczek organicznych [14]. Oddziaływania te przedstawiono schematycznie na rysunku 1.



Rys. 1. Mechanizmy adsorpcji jonów organicznych na żywicach jonowymiennych [14]

Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie wymiany jonowej wynosi od 30 do 90% i zależy od wielu czynników związanych z parametrami oczyszczanej wody, właściwościami żywicy jonowymiennej oraz ze sposobem realizacji procesu [7].

Stosując proces wymiany jonowej w warunkach mieszania wody z żywicą należy mieć na uwadze niebezpieczeństwo wtórnego zanieczyszczenia wody przez żywice, których drobne frakcje, nawet po długich czasach sedymentacji, mogą pozostawać w wodzie. Jest to o tyle istotne, że żywice jonowymienne są wytwarzane z materiałów polimerowych, których ewentualny szkodliwy wpływ na zdrowie konsumentów nie został wykluczony.

W związku z powyższym przeprowadzono badania mające na celu określenie przydatności różnych żywic jonowymiennych do usuwania związków organicznych z wody oraz wyznaczenie skuteczności sedymentacji testowanych żywic.

2. MATERIAŁY I METODY BADAWCZE

Badania przeprowadzono dla wody z rzeki Odry, dla której intensywność barwy wynosiła $21,2 \text{ g Pt/m}^3$, absorbancja UV 254 nm $0,131 \text{ cm}^{-1}$, a stężenie ogólnego węgla organicznego $4,8 \text{ g C/m}^3$.

Proces wymiany jonowej prowadzono przy użyciu 4 żywic anionowymiennych, których charakterystykę przedstawiono w tabeli 1 i 2.

Tabela 1. Charakterystyka żywic anionowymiennych [12, 16, 17, 18]

Nazwa żywicy	Rodzaj żywicy	Struktura polimeru	Grupy funkcyjne	Pojemność jonowymien- na		Wielkość cząstek, mm
				Wg pro- ducenta	Wg badań własnych	
Purolite A100	słabo zasadowa	polistyrenowa makroporowata	$R-N(CH_3)_2$	1,3 val/dm ³	0,885 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Purolite A200	silnie zasadowa typ II	polistyrenowa żelowa	$R(CH_3)_2(C_2H_4OH)N^+$	1,3 val/dm ³	1,040 mol/dm ³	0,60 - 0,85
Purolite A400	silnie zasadowa typ I	polistyrenowa żelowa	$R-N^+(CH_3)_3$	1,3 val/dm ³	1,040 mol/dm ³	0,60 - 0,85
MIEX®	silnie zasadowa typ I	poliakrylowa makroporowata	$R_4-N^+(CH_3)_3$	0,52 val/dm ³	0,400 mol/dm ³	0,15 - 0,18

Tabela 2. Właściwości żywic anionowymiennych [16, 17, 18]

Nazwa żywicy	Ciężar nasypowy, g/dm ³	Ciężar właściwy (forma wilgotna), g/cm ³	Zakres pH	Zawartość wody, %
Purolite A100	660	1,04	0 - 14 (trwałość) 0 - 9 (praca)	53 - 60
Purolite A200	680 - 700	1,08	0 - 14 (trwałość) 0 - 12 (praca)	45 - 54
Purolite A400	680 - 695	1,08	0 - 14 (trwałość) 0 - 12 (praca)	48 - 54

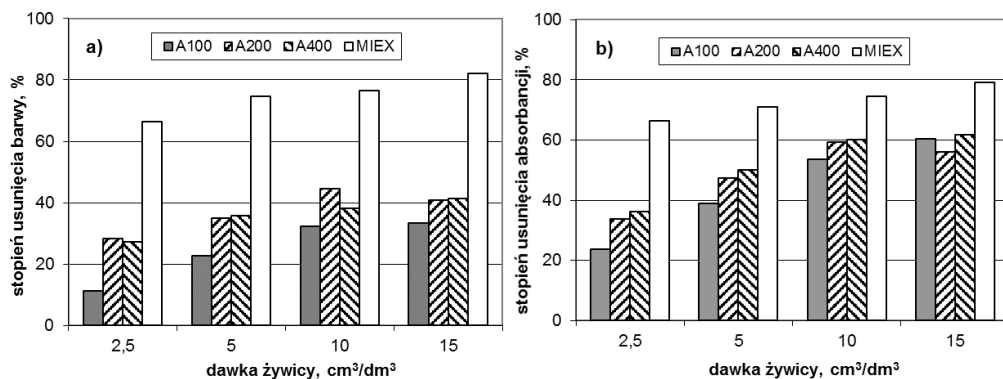
Ziarna żywic żelowych (A200, A400) są przezroczyste o barwie od jasno-żółtej do brzościwonej. Ziarna żywicy makroporowatej A100 są nieprzezroczyste i białe, natomiast żywicy makroporowatej MIEX® są brązowe.

Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej prowadzono dawkując do 1 dm³ wody z rzeki Odry odpowiednią ilość żywicy anionowymiennej. Próbę mieszano przez określony czas z intensywnością 135 obrotów/min, co zapewniało utrzymywanie żywicy w stanie zawieszonym. Czas kontaktu żywicy z badaną wodą mieścił się w przedziale od 5 do 60 min. Następnie próbę poddawano 30 min sedymentacji. Badania prowadzono dla dawek żywicy z przedziału od 2,5 do 15 cm³/dm³.

W badaniach nad określeniem stopnia wtórnego zanieczyszczenia wody przez nieusunięte frakcje żywicy jonowymiennej, wyznaczano zawartość zawiesin w wodzie po czasie sedymentacji zmieniającym się w przedziale od 5 do 60 min. Badania te przeprowadzono dla wody redestylowanej i dla wody rzecznej.

3. WYNIKI BADAŃ

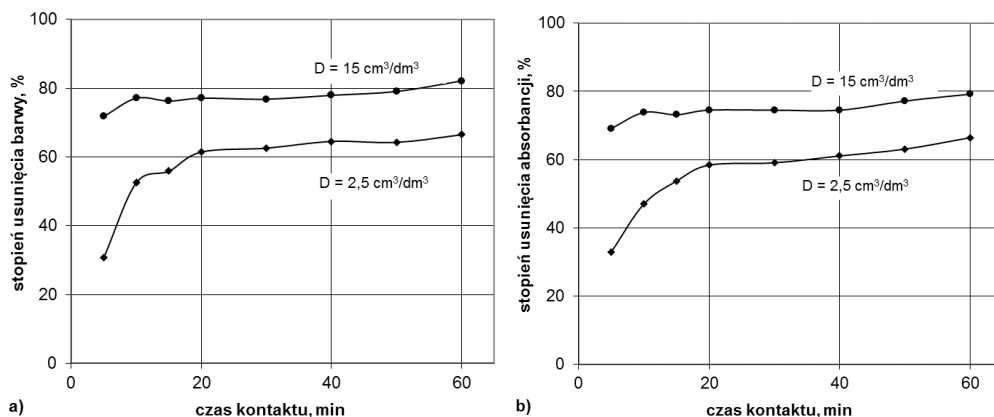
Przeprowadzone badania poświęcone ocenie przydatności procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody pozwoliły określić wpływ dawki żywicy oraz czasu jej kontaktu z mikrozanieczyszczeniami na skuteczność oczyszczania wody. Analizując przedstawione na rysunku 2 wyniki badań można stwierdzić, że już zastosowanie najniższej z badanych dawek ($2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) spowodowało zmniejszenie intensywności barwy o około 25–28%, w przypadku żywicy A200 i A400, oraz o 67% w przypadku żywicy MIEX[®]. Analogiczne rezultaty otrzymano dla absorbancji: dla żywicy A200 i A400 uzyskano ok. 34–40% usunięcie substancji organicznych zawierających w swojej strukturze pierścienie aromatyczne lub wiązania podwójne, zaś dla żywicy MIEX[®] - 66,5%. Zaobserwowano także, iż zwiększenie dawki żywicy dodawanej do oczyszczanej wody powodowało zwiększenie stopnia usunięcia makrocząsteczek organicznych, których stężenie określano poprzez pomiar barwy i absorbancji. Zastosowanie najwyższej z badanych dawek żywicy ($15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) pozwoliło na uzyskanie najlepszych rezultatów usuwania naturalnych substancji organicznych z wody z rzeki Odry. Uzyskane wyniki badań pokazują, że najbardziej skuteczną spośród testowanych żywic okazała się żywica MIEX[®], która umożliwia, przy dawce $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, obniżenie intensywności barwy i absorbancji odpowiednio o 82% i 79%. Natomiast żywica A100 okazała się najmniej skuteczną spośród badanych żywic.



Rys. 2. Stopień zmniejszenia intensywności barwy (a) i absorbancji 254 nm (b) z wody w zależności od dawki i rodzaju żywicy przy czasie kontaktu $t = 60 \text{ min}$

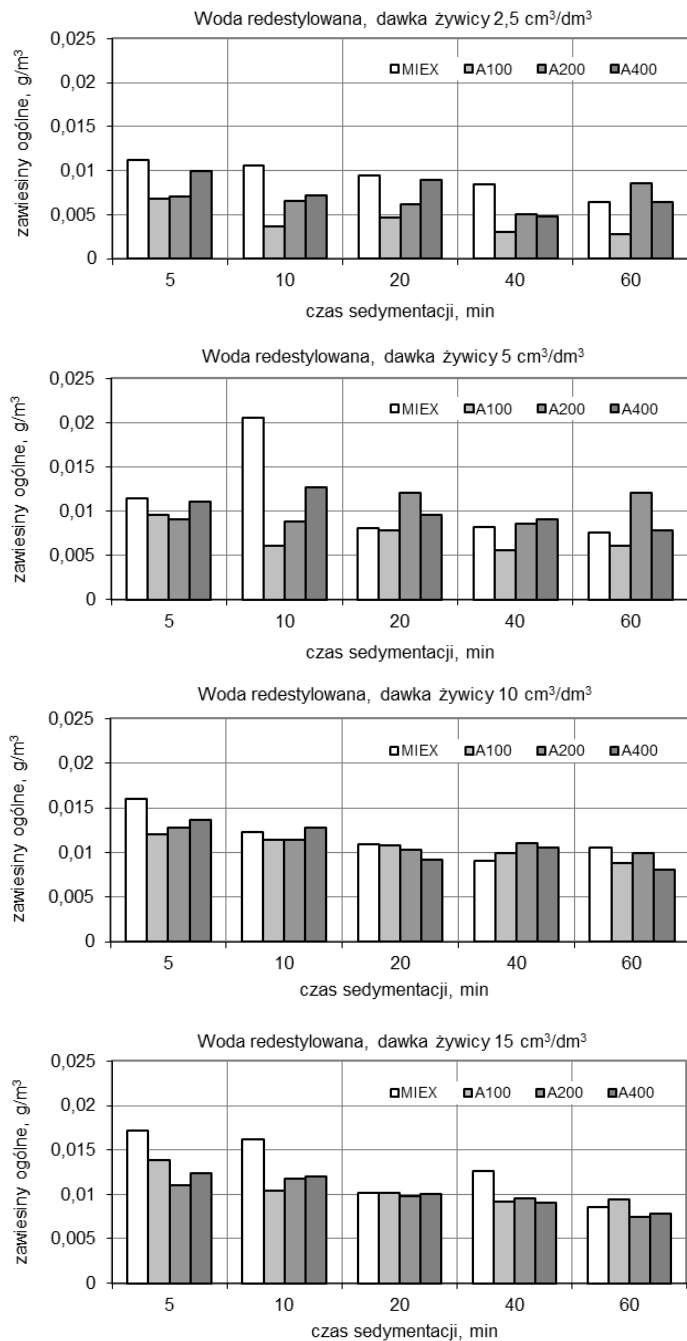
Wykazano także, że wzrost skuteczności oczyszczania wody następował przy wydłużaniu czasu kontaktu żywicy z makrozanieczyszczeniami organicznymi. Przykładowe wyniki dla żywicy MIEX[®] przedstawiono na rysunku 3. Zaobserwowano, że dla dawki żywicy $2,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, po czasie kontaktu 5 min, stopień obniżenia intensywności

barwy wynosił 28%, zaś po czasie 60 min wzrósł do 66,5%. Analogicznie, stopień zmniejszenia wartości absorbancji wynosił 34% przy czasie kontaktu 5 min oraz 66,4% przy czasie 60 min. Stwierdzono, że optymalny czas mieszania żywicy z oczyszczaną wodą wynosił 20 min, zaś wydłużenie czasu kontaktu powodowało tylko nieznaczny wzrost skuteczności oczyszczania wody. Efekt ten zaobserwowano w przypadku wszystkich badanych żywic, w odniesieniu zarówno do intensywności barwy, jak i absorbancji UV 254 nm.

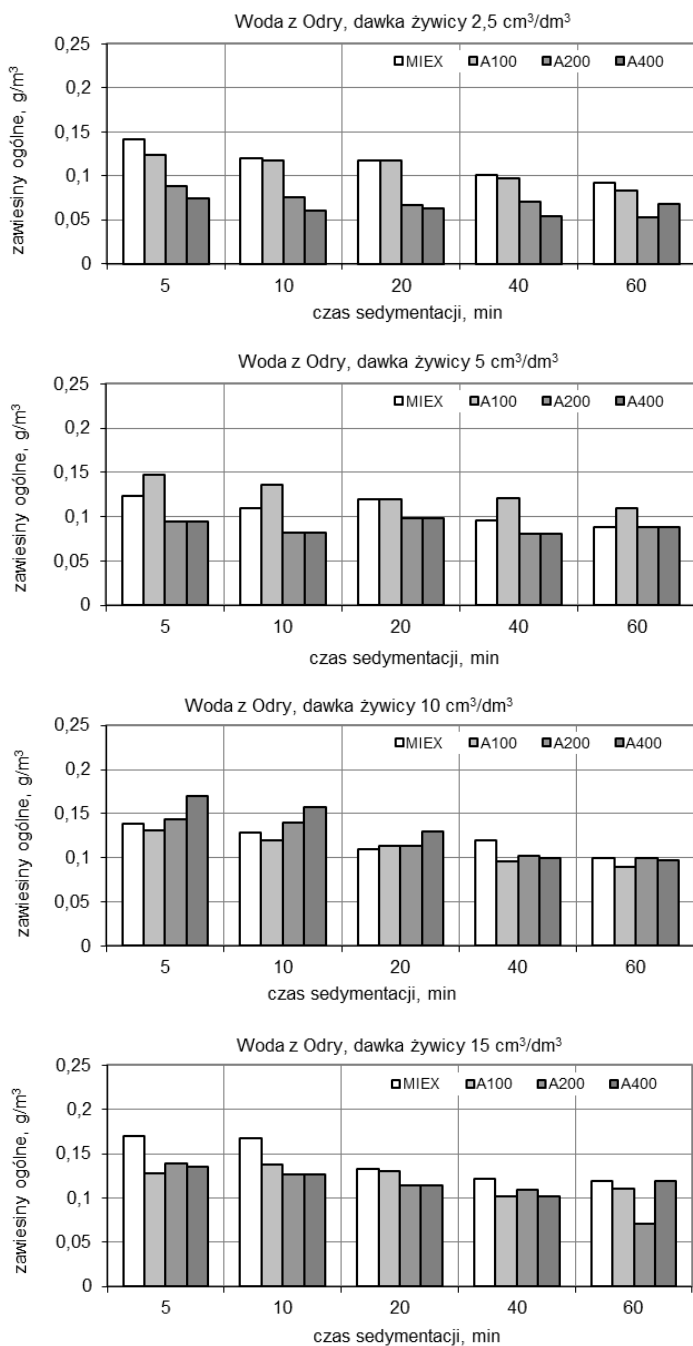


Rys. 3. Wpływ czasu kontaktu i dawki żywicy MIEX[®] na skuteczność obniżania intensywności barwy (a) i absorbancji 254 nm (b)

Przeprowadzone badania nad oceną skuteczności sedymentacji testowanych żywic wykazały, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej realizowanej w warunkach mieszania wody z żywicą, powoduje przedostawanie się do oczyszczonej wody drobnych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji (rysunek 4 i 5). Pewnym zaskoczeniem było to, że największą ilość pozostałego w roztworze jonitu stwierdzono dla żywicy MIEX[®]. Pomimo tego, że żywica ta posiada mikromagnesyt wbudowane w swoją strukturę, co powinno ułatwiać aglomerację ziaren i tym samym zwiększać skuteczność sedymentacji, to i tak charakteryzowała się ona najgorszymi właściwościami sedymentacyjnymi spośród badanych żywic. Wy tłumaczeniem tego zjawiska może być fakt, że do badań używana była żywica wielokrotnie regenerowana, której ziarna, w wyniku naturalnego zużycia, ulegały ścieraniu, a powstające drobiny, nawet po aglomeracji, były bardzo lekkie.



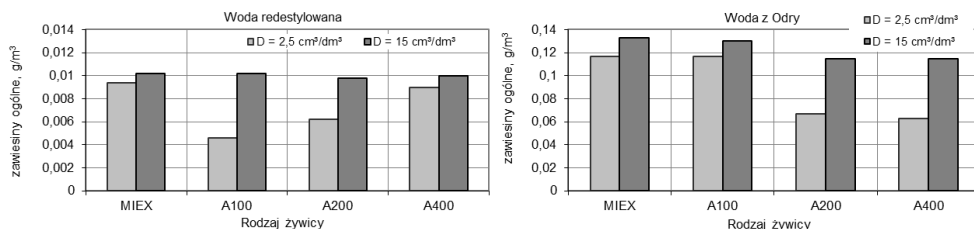
Rys. 4. Wpływ czasu sedymentacji na zawartość zawiesin ogólnych w wodzie redestylowanej



Rys. 5. Wpływ czasu sedymentacji na zawartość zawiesin ogólnych w wodzie z rzeki Odry

W przypadku wody z rzeki Odry lepszymi właściwościami sedymentacyjnymi charakteryzowały się żywice A200 i A400, niż żywice MIEX[®] i A100. Natomiast w przypadku wody redestylowanej najlepsze właściwości sedymentacyjne stwierdzono dla żywicy A100. Stwierdzono również, że nie tylko rodzaj żywicy, ale i jej dawka decydowała o ilości żywicy pozostałej w roztworze po sedymentacji. Wraz ze wzrostem ilości dodawanego do wody jonitu, obserwowano wzrost wtórnego zanieczyszczenia wody pozostałościami żywicy jonowymiennej. Ważnym parametrem był także czas sedymentacji żywicy w badanym roztworze. Zaobserwowano, że sedymentacja prowadzona przez dłuższy czas niż 20–30 min nie przekłada się na poprawę jakości wody, ze względu na zawartość żywicy jonowymiennej. Stąd też, w dalszych badaniach założono 30 min czas sedymentacji po procesie wymiany jonowej.

Przedstawione na rysunku 6 porównanie zawartości zawiesin w wodzie redestylowanej oraz wodzie z rzeki Odry po 30 min sedymentacji wskazuje, że w warunkach naturalnych o końcowej zawartości zawiesin decyduje ich ilość wynikająca z jakości ujmowanej wody. Jednakże wobec potencjalnego szkodliwego wpływu polimerów na zdrowie ludzi, problemu wtórnego zanieczyszczenia wody przez frakcje żywicy pozostałej w roztworze po procesie wymiany jonowej nie można bagatelizować.



Rys. 6. Porównanie zawartości zawiesin w wodzie redestylowanej i w wodzie rzecznej po 30 min sedymentacji

4. PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania wykazały, że proces wymiany jonowej może być skutecznie wykorzystany do usuwania naturalnych substancji organicznych z roztworów wodnych. O skuteczności procesu decydują takie parametry, jak rodzaj użytej żywicy jonowymiennej, jej dawka oraz czas kontaktu makrocząsteczek organicznych z żywicą. Wraz ze wzrostem dawki żywicy oraz czasu kontaktu zaobserwowano poprawę jakości oczyszczanej wody. Najbardziej skuteczną spośród badanych żywic okazała się być makroporowata żywica MIEX[®]. Stwierdzono również, że oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej powoduje przedostanie się do oczyszczonej wody drob-

nych frakcji żywicy, które nie podlegają sedymentacji. Wzrost wtórnego zanieczyszczenia wody można zaobserwować wraz ze rosnącą dawką żywicy. Zaobserwowano także, że sedymentacja prowadzona przez czas dłuższy niż 20–30 minut nie przekłada się na poprawę jakości wody ze względu na zawartość żywicy jonowymiennej.

LITERATURA

- [1] AMBASHTA M., SILLANPAA M., *Water purification using magnetic assistance: a review*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 180, Iss. 1-3, 38-49.
- [2] ANDERSON C. T., MAIER W. J., *Trace organics removal by anion exchange resins*, Journal AWWA, 1979, Vol. 71, No. 5, 278-283.
- [3] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., *Removal of natural organic matter by ion exchange*, Water Research, 2002, Vol. 36, 5057-5065.
- [4] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., *Removal of THM precursors by coagulation or ion exchange*, Water Research, 2002, Vol. 36, 5066-5073.
- [5] CROUE J-P., VIOLLAEU D., BODAIRE C., LEGUBE B., *Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin*, Water Science & Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 207-214.
- [6] HUGUES H., HERVE G., HERVE S., 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, Iss. 6-7, 1635-1643.
- [7] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J-P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of high DOC content surface water*, Water Research, 2005, Vol. 39, 1699-1708.
- [8] KIM H. C., YU M. J., *Characterization of natural organic matter in conventional water treatment process for selection of treatment processes focused on DBPs control*, Water Research, 2005, Vol. 39, No. 19, pp. 4779-4789.
- [9] MATILAINEN A., SILLANPAA M., *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes*, Chemosphere, 2010, Vol. 80, No. 4, 351-365.
- [10] ØDEGAARD H., ØSTERHUS S., MELIN E., EIKEBROKK B., *NOM removal technologies – Norwegian experiences*, Drinking Water Engineering and Science, 2010, Vol. 3, 1-9.
- [11] SHANNON M. A., BOHN P. W., ELIMELECH M., GEORGIADIS J. G., MARINAS B. J., MAYES A. M., *Science and technology for water purification in the coming decades*, Nature, 2008, 452, 301-310.
- [12] SLUNJSKI M., BOURKE M., O'LEARY B., *MIEX[®] DOC process for removal of humics in water treatment*, 2000, <http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/ProcessIHSSAUS99.pdf>
- [13] ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., WOLSKA M., *Skuteczność procesów oczyszczania wody powierzchniowej w usuwaniu biodegradowalnych substancji organicznych*, Ochrona Środowiska, 2011, Vol. 33, No. 4, 77-80.
- [14] TAN Y., KILDUFF J. E., *Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins*, Water Research, 2007, Vol. 41, 4211-4221.
- [15] VILHUNEN S. H., SILLANPAA M., *Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 161, No. 2-3, 1530-1534.
- [16] A-100 Anion Exchange Resin Weak Base Macroporous, Technical Data, http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_50.pdf

- [17] A-400 Strong-Base Type I Anion Exchange Resin, Technical Data,
http://www.purolite.com/Customized/CustomizedControls/Products/Resources/rid_53.pdf
- [18] <http://www.purolite.com/default.aspx?RelId=606285&ProductID=234>

Stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

SECONDARY WATER CONTAMINATION IN NATURAL ORGANIC MATTER SEPARATION USING ION EXCHANGE PROCESS

Ion exchange, commonly applied in inorganic compounds separation for many years, has been recently found useful for organic macromolecule removal in potable water production. This is due to the fact that most of the natural organic substances show properties of macroions and therefore they may be removed with the use of anion exchange resins. Also, the fraction of organic compounds with no electric charge may be removed from water via adsorption resin grains. In this research usability of various anion exchange resins in natural organic matter removal from water as well as resin sedimentation efficiency were evaluated. The results have shown that ion exchange could be efficiently applied in natural organic matter removal from water. The research revealed MIEX[®] resin to be the most effective. It was also found that water treatment using ion exchange poses risk of getting small resin particles across sedimentation into treated water.