

Marek Molczan, Andrzej Biłyk

Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX[®] do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy

Barwa, obok mętności i zapachu, jest jednym z trzech postrzeganych organoleptycznie wskaźników służących do oceny jakości wody. Wody bezbarwne, klarowne i bez zapachu są cennym źródłem wody przeznaczonej do spożycia. Jednakże uzyskanie wody o takich właściwościach z wód naturalnych często wymaga stosowania skomplikowanych metod oczyszczania.

Barwę wodzie naturalnej nadają rozpuszczone związki organiczne, w tym substancje humusowe, a także związki pochodzenia antropogenicznego oraz w znacznie mniejszym stopniu – koloidalne formy związków żelaza i manganu [1]. Związki organiczne naturalnie występujące w wodach stanowią pozostałości przemian chemicznych i biologicznych substancji zawartych w szczątkach roślinnych i zwierzęcych, takich jak celuloza, hemiceluloza, ligniny, alifatyczne poliestry, lipidy, polisacharydy itp. W procesie humifikacji powstają wielkocząsteczkowe związki organiczne o masach w zakresie 0,2+800 kDa [2], które stanowią 40+80% całkowitej masy substancji organicznych w wodach. Substancje te stanowią makromolekuły, będące agregatami jednostek pierwszorzędowych, o masach cząsteczkowych w zakresie 100+2000 Da, przy czym duże agregaty budują frakcję koloidalną związków organicznych, a mniejsze – frakcję rozpuszczoną [3,4].

Główną grupą naturalnych związków organicznych w wodach są rozpuszczone substancje humusowe, dzielące się na dwie podstawowe grupy o charakterze kwasowym, tj. kwasy fulwowe i kwasy humusowe. Najczęściej występującymi grupami funkcyjnymi są zdysocjowane grupy karboksylowe oraz fenolowe, nadające cząsteczkom organicznym ładunek ujemny. Zawartość zjonizowanych grup karboksylowych wynosi 2+6 mmol/g [5]. Związki organiczne występujące w wodach są prekursorami bardzo niepożądanych produktów dezynfekcji i z tego względu powinny być usunięte z wody w jak najwyższym stopniu [6,7].

W rozporządzeniu Ministra Zdrowia [8] ogólna zawartość substancji organicznych w wodzie oceniana jest pośrednio za pomocą takich wskaźników, jak barwa i utlenialność. Zgodnie z wynikami badań sondażowych, przeprowadzonych przez autorów na obszarze całego kraju, problem zwiększonej barwy wody dotyczy 42% ujęć reprezentujących 48% wydajności, przy czym w wypadku 16% ujęć dających 12% wydajności problem ten jest poważny. Wysokie wartości intensywności barwy dotyczą nie tylko wód powierzchniowych, ale w niektórych rejonach Polski – powszechnie występujących wód podziemnych, ujmowanych poniżej zalegania pokładów

torfu. Wody te charakteryzuje co prawda znaczny udział pochodzącej od jonów żelaza(III) barwy pozornej, której intensywność jest skutecznie obniżana tradycyjnymi metodami, niemniej barwa pozostała w dalszym ciągu osiąga znaczne wartości i stanowi główny problem higieniczny, zwłaszcza wówczas, gdy typowe układy technologiczne oczyszczania wód podziemnych nie są przystosowane do usuwania zanieczyszczeń organicznych.

Substancje humusowe powodujące barwę wody – występujące w postaci rozpuszczonych, anionowych reszt kwasów humusowych powstałych z dysocjacji grup karboksylowych i fenolowych – mogą być usuwane na żywicach anionowymiennych. Idea takiego procesu została w latach 90. XX w. zrealizowana w postaci syntetycznej żywicy MIEX[®] (Magnetized Ion EXchange Resin), wprowadzonej do technologii oczyszczania wody przez australijską firmę Orica Watercare wraz z CSIRO Molecular Science oraz South Australian Water Corporation [9].

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano wodę powierzchniową ujmowaną na potrzeby wodociągowe w województwie podlaskim. Badana woda cechowała się okresowym wzrostem intensywności barwy pochodzącej głównie od substancji humusowych i stanowiła bardzo dobrą ilustrację problemu, którego rozwiązaniem może być zastosowanie procesu wymiany jonowej na żywicy anionowymiennej. Materiał badawczy pobrany podczas spływu wód roztopowych cechowały następujące wartości wskaźników jakości:

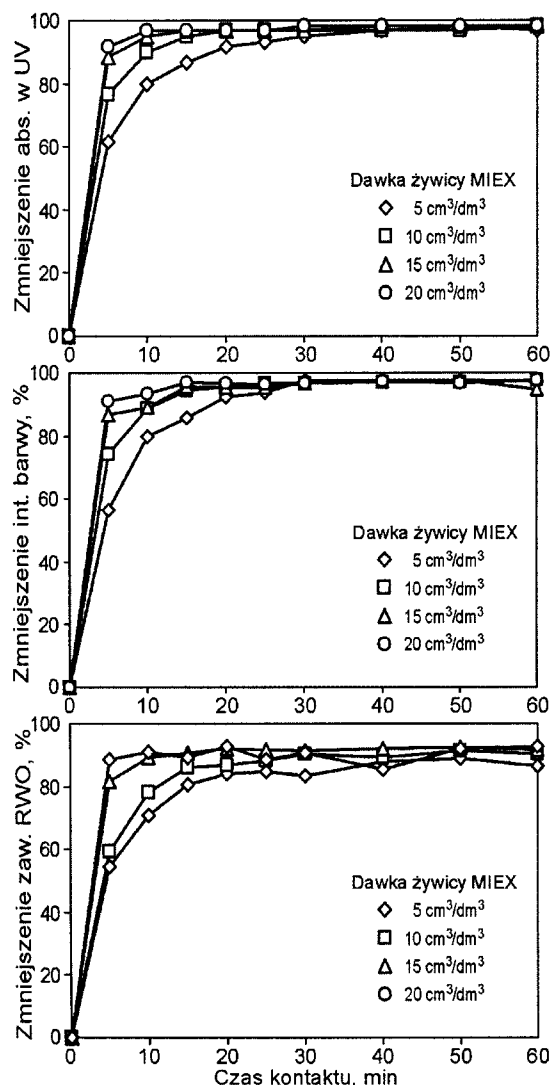
- barwa: 74,0 gPt/m³,
- mętność: 3,6 NTU,
- utlenialność: 17,2 gO₂/m³,
- absorbancja w UV_{254 nm}: 60,0,
- RWO: 15,4 gC/m³,
- żelazo ogólne: 0,36 gFe/m³,
- mangan: nie wykryto,
- azot amonowy: 0,28 gN/m³,
- pH: 7,5.

Do oceny przydatności procesu wymiany jonowej w oczyszczaniu wody barwnej wykorzystano silnie zasadową żywicę anionowymienną MIEX[®] oraz typowe procedury testów naczyniowych (kinetycznego i symulacyjnego), opisane szczegółowo w pracy [10]. Celem testu kinetycznego było uzyskanie informacji o szybkości usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w kontakcie z rosnącymi dawkami żywicy oraz dobór optymalnych wartości dawki i czasu kontaktu.

Celem testu symulacyjnego (wielonaczyniowego) była imitacja pracy żywicy w układzie przepływowym, w tym również uzyskanie informacji o szybkości wyczerpywania się pojemności żywicy w odniesieniu do parametru krotności wymiany jej objętości (BV – Bed Volume). Wykonanie tego testu polegało na wielokrotnym zalewaniu optymalnej dawki żywicy kolejnymi porcjami wody surowej. Zakres analiz fizyczno-chemicznych obejmował oznaczenia wartości takich wskaźników, jak barwa, absorbancja w UV_{254nm}^{1m} oraz rozpuszczony węgiel organiczny (RWO). Analizy wykonano zgodnie z PN.

Wyniki testu kinetycznego

Wyniki testu kinetycznego (rys. 1) świadczą, że domieszki organiczne obecne w badanej wodzie były w bardzo wysokim stopniu podatne na usuwanie za pomocą żywicy anionowymiennej, a kinetyka ich usuwania była typowa. Wymiana jonowa umożliwiła obniżenie intensywności barwy oraz absorbancji w UV w podobnym – bardzo wysokim – stopniu, sięgającym aż 98%. Odpowiadało to wartościom tych wskaźników w wodzie oczyszczonej wynoszącym odpowiednio 2,0 gPt/m^3 (barwa) i 1,0 (absorbancja w UV_{254nm}^{1m}). Czas kontaktu potrzebny do uzyskania takich wartości wskaźników jakości wody, przy większości dawek, mieścił się



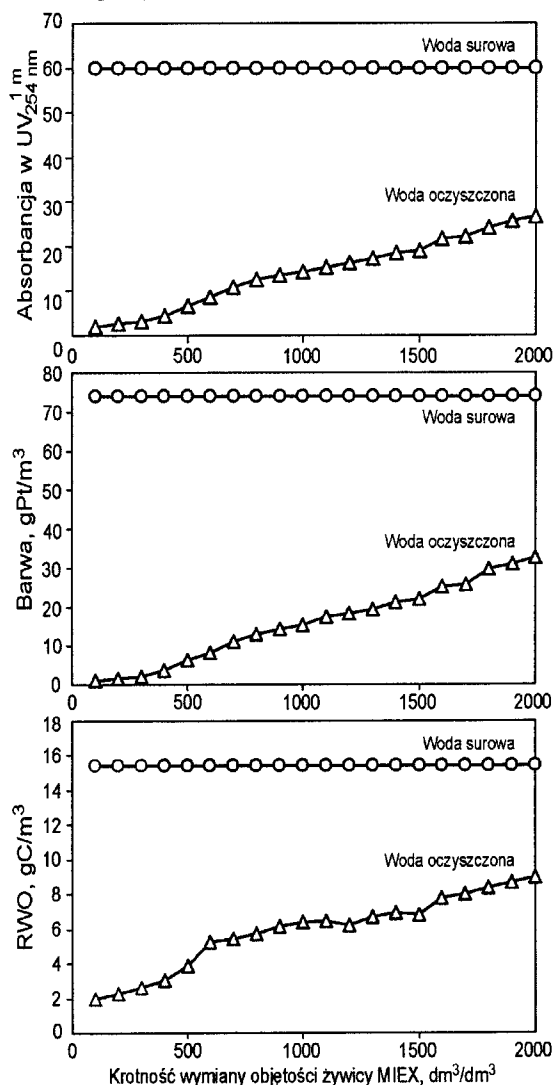
Rys. 1. Wyniki testu kinetycznego (surowa woda powierzchniowa)

w przedziale 20+30 min. Tylko przy najwyższej dawce żywicy ($20\text{ cm}^3/dm^3$) uzyskano podobne efekty już przy 10-minutowym czasie kontaktu. Nieco niższa (92%) była skuteczność usuwania RWO, odpowiadająca jego końcowej zawartości (przy dawce $20\text{ cm}^3/dm^3$ i przy czasie kontaktu 60 min) wynoszącej $1,15\text{ gC}/m^3$.

Poza oceną podatności zawartych w wodzie substancji organicznych na usuwanie metodą wymiany jonowej, test kinetyczny miał za zadanie ustalenie optymalnej dawki żywicy i czasu kontaktu, niezbędnych do wykonania testu symulacyjnego. Przebieg krzywych kinetycznych wykazał, że skuteczne były wszystkie dawki żywicy większe lub równe $10\text{ cm}^3/dm^3$. Najniższa dawka, która w racjonalnym czasie kontaktu dała pełny efekt zmniejszenia intensywności barwy wyniosła $10\text{ cm}^3/dm^3$ przy czasie kontaktu 20 min – takie też warunki przyjęto w teście symulacyjnym.

Wyniki testu symulacyjnego

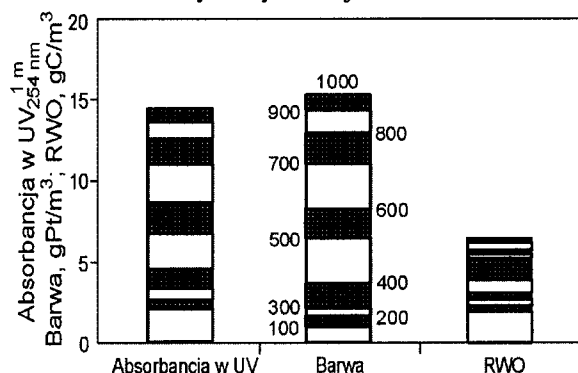
Rezultaty testu kinetycznego informują tylko o potencjalnych możliwościach usuwania zanieczyszczeń z wody w procesie wymiany jonowej. Test symulacyjny (rys. 2) pozwolił na ocenę możliwości praktycznych oraz na wstępny dobór parametrów pracy instalacji pilotowej lub technicznej, które



Rys. 2. Wyniki testu symulacyjnego (surowa woda powierzchniowa)

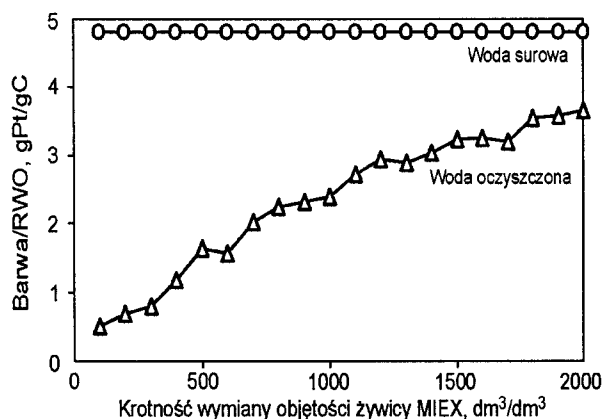
umożliwią osiągnięcie założonych celów. Zakładając, że celem nadrzędnym jest zmniejszenie intensywności barwy wody poniżej wartości dopuszczalnej należy stwierdzić, że warunek ten został spełniony przy krotności wymiany objętości żywicy poniżej 1000. Oznacza to, że żywica będzie regenerowana nieco częściej niż zazwyczaj (krotność wymiany 1000÷2000), choć w wypadku tak wysokiego poziomu zanieczyszczenia organicznego jaki występował w badanej wodzie, była to sytuacja normalna.

Mimo znacznego stopnia zmniejszenia intensywności barwy wody, przy krotności wymiany objętości żywicy około 1000, nadal utrzymywała się wysoka zawartość RWO (ok. $6,5 \text{ gC/m}^3$), co sugerowało konieczność zastosowania obciążeń żywicy niższych niż by to wynikało tylko z potrzeby zmniejszenia intensywności barwy. Decyzja w tym zakresie wkracza już w rozważania nad aspektami ekonomiki całego ciągu technologicznego oczyszczania wody. Pewną pomocą może tu być zbiorcza prezentacja wskaźników zanieczyszczenia organicznego na rysunku 3, w obszarze rozważanych wartości krotności wymiany objętości żywicy (<1000), na którym kolejne plastry kolumn pokazują różnice wartości analizowanych wskaźników (barwa, absorbancja w UV, RWO) przy zmianie krotności wymiany o 100 jednostek.



Rys. 3. Porównanie wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego wody przy krotnościach wymiany objętości żywicy MIEIX® równych 100, 200, ..., 1000

Pozostawanie znacznych ilości węgla organicznego w wodzie, w warunkach skutecznego zmniejszenia intensywności barwy wody, świadczy o selektywności metody jonowymiennej w stosunku do usuwania zanieczyszczeń organicznych o charakterze barwnym. Mierzalnym tego wyrazem są wartości stosunku barwa/RWO w wodzie surowej i oczyszczonej (rys. 4). Wymiana jonowa obniżyła wartość stosunku barwa/RWO z 4,8 gPt/gC do 0,5 gPt/gC. Wraz z postępującym



Rys. 4. Wpływ żywicy MIEIX® na wartość stosunku barwa/RWO

wyczerpywaniem zdolności jonowymiennej żywicy, wartość tego wskaźnika wzrastała, ale utrzymywała się poniżej wartości uzyskanych w przypadku wody surowej. Taką samą prawidłowość zanotowano też w badaniach pilotowych procesu MIEIX®DOC, w których średnie zmniejszenie intensywności barwy wody osiągnęło 60%, a RWO – 40% [11].

Podsumowanie

Znacząca część substancji organicznych powodujących barwę wód naturalnych występuje w postaci rozpuszczonych, anionowych reszt kwasów humusowych, powstałych z dysocjacji grup karboksylowych i fenolowych, co umożliwia ich usuwanie na żywicach anionowymiennych. Wykonane badania potwierdziły tę możliwość. W wypadku wody powierzchniowej o wysokiej intensywności barwy (74 gPt/m^3), potencjalną skuteczność tej metody oszacowano na poziomie 98%. W praktyce należy jednak dążyć raczej do uzyskania dopuszczalnej wartości barwy wody ($\leq 15 \text{ gPt/m}^3$), niż maksymalizacji efektów pracy żywicy anionowymiennej. Będzie to możliwe, o ile jednostkowa objętość żywicy nie będzie użyta do oczyszczenia więcej niż 1000 objętości wody. Obszar zalecanych krotności wymiany objętości żywicy wynosi 1000÷2000.

Wykazano, że metoda wymiany jonowej jest selektywna w stosunku do usuwania barwnych frakcji rozpuszczonego węgla organicznego, co znalazło wyraz w zmianie wartości stosunku barwa/RWO od 4,8 gPt/gC w wypadku wody surowej do 0,5 gPt/gC w wodzie oczyszczonej tą techniką. Rozwiązanie to powinno być zalecane w szczególności wszędzie tam, gdzie wysoka intensywność barwy wody jest jednym z głównych problemów jej oczyszczania. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym za wdrożeniem tej metody może być niska zasadowość wody, utrudniająca stosowanie koagulacji. Nie można wykluczyć przypadków, gdy skuteczne zmniejszenie intensywności barwy wody nie zagwarantuje odpowiednio niskich wartości innych wskaźników zanieczyszczenia organicznego wody, jak utlenialność czy RWO. Wówczas konieczne będzie zwiększenie dawki, dalsze obniżenie krotności wymiany objętości anionitu lub wspomaganie procesu oczyszczania wody technikami koagulacji i/lub adsorpcji.

LITERATURA

1. L.D. BENEFIELD, J.F. JUDKINS, B.L. WEAND: Process chemistry for water and wastewater treatment. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1982.
2. A.L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław 1996.
3. L.T. SEIN, J.M. VARNUM, S.A. JANSEN: Conformational modeling of a new building block of humic acid: approaches to the lowest energy conformer. Environ. Sci. Technol., 1999, Vol. 33, No. 4, pp. 546–552.
4. R.L. WERSHAW: Model for humus in soil and sediments. Env. Sci. Technol., 1993, Vol. 27, No. 3, pp. 814–816.
5. G.W. VAN LOON, S.J. DUFFY: Environmental Chemistry. A Global Perspective. Oxford University Press, Oxford 2005, pp. 254–272.
6. V. LANGVIK, B. HOLMBOM: Formation of mutagenic organic by-products and AOX by chlorination of fractions of humic water. Water Research, 1994, Vol. 28, No. 3, pp. 533–557.

7. L. KRONBERG: Water treatment practice and the formation of genotoxic chlorohydrofuranones. *Water Science & Technology*, 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 31–36.
8. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. w sprawie wymagań dotyczących jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Dz.U. nr 203, poz. 1718.
9. www.miexresin.com.
10. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, K. CELER: Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 2, ss. 3–7.
11. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 19–26.

Mołczan, M., Biłyk, A., Use of Anion-Exchange MIEX[®] Resin in the Treatment of Natural Water with High Colored Matter Content. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 2, pp. 23–26.

Abstract: The color of natural water depends on the content of dissolved organic substances. A major part of these substances occurs in the form of dissolved anionic humic acid radicals from the dissociation of carboxyl and phenol groups, and this enables their removal on an anion-exchange resin. As for surface water of a 74 gPt/m³ color, the potential efficiency of the water treatment method involving MIEX[®] anion-exchange resin was

estimated at the level of 98%. It is essential to aim at maintaining the admissible color value (<15 gPt/m³) rather than maximizing the performance of the anion-exchange resin. The ion-exchange method was found to be selective with respect to colored dissolved organic carbon (DOC) fractions. This manifested in the change of the color/DOC ratio from 4.8 gPt/gC to 0.5 gPt/gC for raw water and treated water, respectively. The method described has much to be recommended, especially where color is a major problem faced during water treatment.

Keywords: Water treatment, organics removal, color reduction, ion exchange, MIEX[®] resin.