

Maria Świdarska-Bróż

USUWANIE SUBSTANCJI HUMUSOWYCH Z WODY W ŚRODOWISKU ALKALICZNYM

Substancje humusowe występują praktycznie we wszystkich wodach naturalnych, a w wodach nie zanieczyszczonych ściekami decydują o poziomie ich zanieczyszczenia organicznego oraz intensywności zabarwienia. Obecne są one zarówno w wodach podziemnych jak i powierzchniowych. W tych ostatnich dominują kwasy fulwowe i ich sole rozpuszczalne w wodzie, zaś w wodach podziemnych frakcje trudno rozpuszczalne w wodzie, tj. kwasy huminowe i hymatomelanowe oraz ich sole. W zależności od pH wody mogą one występować w postaci zdysocjowanej (środowisko alkaliczne) lub ujemnych koloidów (środowisko kwaśne lub obojętne). Ich stężenie należy przede wszystkim od rodzaju gleby w zlewni oraz budowy geologicznej warstw wodonośnych.

Substancje humusowe charakteryzują się dużą aktywnością chemiczną i w wodach naturalnych reagują z innymi domieszkami organicznymi i nieorganicznymi. W związku z powyższym w środowisku wodnym nie występują jako substancje „czyste” — nieszkodliwe dla organizmów żywych.

Konieczność usuwania substancji humusowych z wody jest bezdyskusyjna, gdyż mogą one być nośnikami innych niebezpiecznych dla zdrowia zanieczyszczeń, np. niektórych metali ciężkich, biocydów, a ponadto są prekursorami toksycznych trójhalemtanów (THM). THM-y mogą powstawać podczas chlorowania wody zanieczyszczonej substancjami humusowymi, a ich szkodliwe działanie na organizmy żywe zostało już wielokrotnie wykazane [1].

W naszym kraju zainteresowanie tym problemem jest niewystarczające, a świadczy o tym chociażby fakt, iż stężenie THM-ów w wodzie do picia i potrzeb gospodarczych nie jest normowane. Badania nad usuwaniem barwnych zanieczyszczeń z wody wykazały, iż najbardziej przydatnym procesem jednostkowym jest koagulacja koagulantami hydrolizującymi lub polielektrolitami kationowymi.

Skuteczność koagulacji zależy od rodzaju koagulantu i odczynu. Optymalna wartość pH koagulacji solami glinu wynosi 5÷6, natomiast dla soli żelazowych 5÷6 i powyżej 9 [2]. Badania autorki wykazały większą przydatność

koagulantu glinowego, szczególnie w obniżaniu intensywności barwy. Stosowanie koagulantu żelazowego może powodować powstanie barwnych, trudnych do usunięcia połączeń jonów Fe^{3+} z kwasami humusowymi, głównie fulwowymi [3].

Kolejnymi procesami zalecanymi do usuwania substancji humusowych są sorpcja na węglu aktywnym [4] oraz utlenianie [4, 5]. Skuteczność sorpcji jest niestety mniejsza niż koagulacji i zależy głównie od odczynu, natomiast skuteczność utleniania jest tylko pozorna. Stosowane utleniacze powodują jedynie przejście barwnych wysokocząsteczkowych substancji huminowych do kwasu fulwowego i jego związków, charakteryzujących się niższym ciężarem cząsteczkowym i wywołujących mniejszą intensywność zabarwienia, a nie ich usunięcie [5].

Wysoki stopień usuwania tych barwnych zanieczyszczeń zapewnia alkalizacja wód do $pH > 10$, przy którym istnieją warunki sorpcji i współstrącania tych zanieczyszczeń organicznych z wytrącającymi się z wody $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$ [6].

Cel i zakres badań

Celem badań było określenie stopnia usuwania substancji humusowych z wody w procesie sorpcji oraz współstrącania $CaCO_3$ i $Mg(OH)_2$. Przedmiotem badań były roztwory modelowe zawierające preparat handlowy kwasów humusowych bądź kwasy humusowe wyekstrahowane z torfu oraz woda z Odry. Udział kwasów fulwowych (pozostałych po wydzieleniu żelu kwasów huminowych i hymatomelanowych) w testowanych kwasach humusowych był następujący:

- kwasy humusowe z Odry — do ok. 50%,
- ekstrakt z torfu — 24,22%,
- preparat handlowy — 10%.

Skuteczność usuwania kwasów humusowych oraz zmniejszanie utlenialności i intensywności barwy, spowodowanych tymi domieszkami organicznymi, określono w następujących układach oczyszczania: — alkalizacja i 2-godzinna sedymentacja; — alkalizacja, sorpcja na pylistym węglu aktywnym i filtracja przez bibułę filtracyjną; — alkalizacja, sorpcja na bentonicie i 2-godzinna sedymentacja. Korektę odczynu prowadzono wodnymi roztworami CaO , $NaOH$ lub KOH , w zakresie $pH = 7 ÷ 14$.

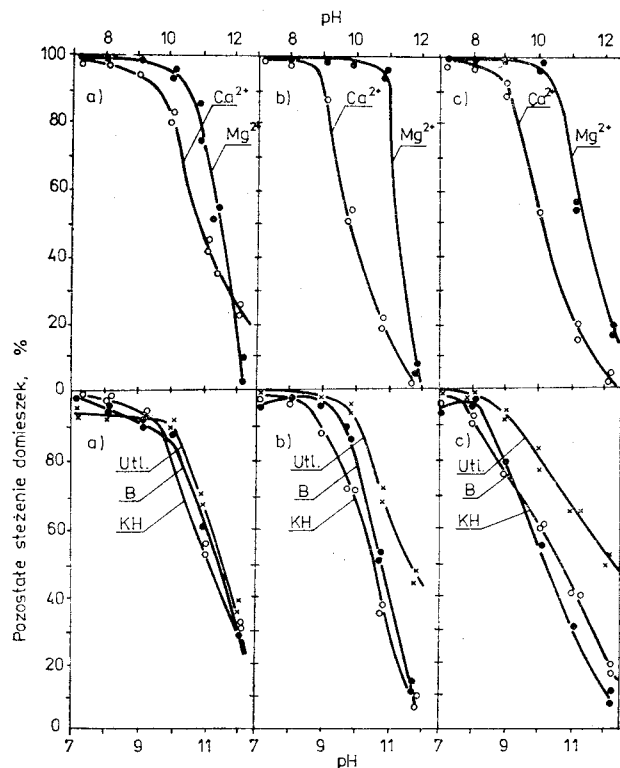
Analiza wyników badań

O usuwaniu kwasów humusowych i obniżaniu barwy oraz utlenialności decydowały odczyn oczyszczanych roztworów oraz obecność w nich jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} . Dla roztworów pozbawionych tych kationów (roztworów modelowe przygotowane na wodzie destylowanej), w zakresie pH do 14, praktycznie nie stwierdzono usuwania zanieczyszczeń organicznych.

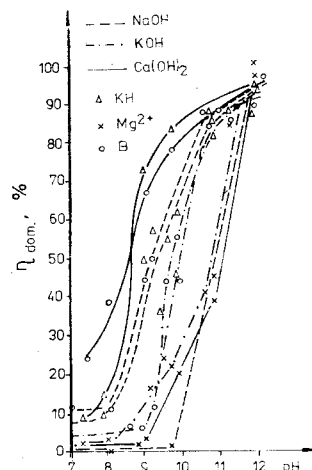
Odminną sytuację obserwowano podczas oczyszczania roztworów zawierających jony Ca^{2+} i Mg^{2+} , z których usuwanie kwasów humusowych zwiększało się wraz ze wzrostem pH oraz zawartością jonów wapnia i magnezu. Maksymalny stopień usuwania zanieczyszczeń organicznych uzyskano przy $\text{pH} \geq 11,0$, zapewniającym strącanie $\text{Mg}(\text{OH})_2$, charakteryzującego się dobrymi właściwościami sorpcyjnymi i którego cząstki naładowane są dodatnio.

Analiza przebiegu krzywych usuwania zanieczyszczeń w wyniku alkalizacji i 2-godzinnej sedymentacji (rys. 1) wykazała, iż wartość pH, przy której rozpoczyna się usuwanie kwasów humusowych jest $\geq 9,0$ i odpowiada odczynowi strącania CaCO_3 — spełniającego również rolę sorbentu i czynnika współstrącającego. Strącające się w środowisku alkalicznym węglan wapniowy i wodorotlenek magnezowy skutecznie adsorbowały kwasy humusowe i współstrącały się z nimi.

Porównanie skuteczności stosowanych czynników strącających ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH i KOH —



Rys. 1 Usuwanie zanieczyszczeń z wody odrzańskiej (a) oraz z roztworów modelowych zawierających kwasy humusowe wyekstrahowane z torfu (b) i handlowy preparat kwasów humusowych (c), w procesie alkalizacji i dwugodzinnej sedymentacji.

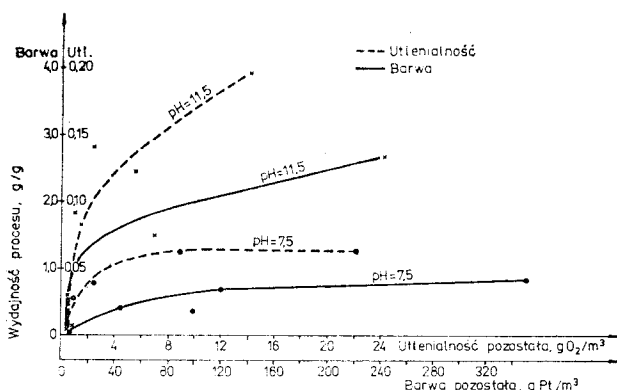


Rys. 2 Wpływ rodzaju czynnika strącającego na stopień usuwania kwasów humusowych i jonów Mg^{2+} oraz obniżania intensywności barwy w procesie alkalizacji i dwugodzinnej sedymentacji.

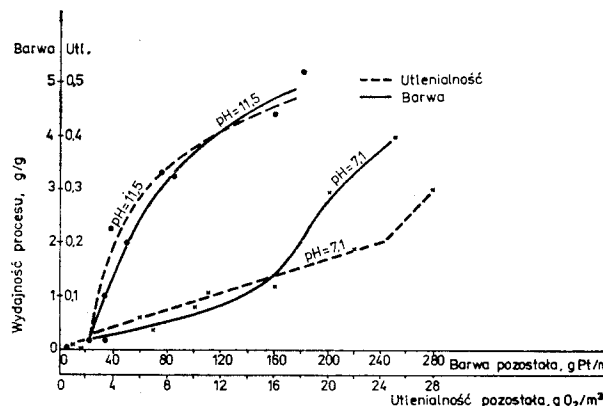
rys. 2) wykazało, iż szczególnie w zakresie strącania ujemnie naładowanych kryształów CaCO_3 , najskuteczniejszy był wodorotlenek wapniowy wprowadzający do oczyszczanego roztworu kationy dwuwartościowe (Ca^{2+}). Jony wapnia prawdopodobnie neutralizowały ujemne aniony organiczne (zwiększając ich podatność do adsorpcji), a także spełniały rolę kationów mostkujących powstające aglomeraty. Różnica w skuteczności badanych czynników strącających zmniejszała się wraz ze wzrostem pH, a więc ilością strąconych dodatnio naładowanych cząstek $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Spośród badanych frakcji kwasów humusowych w najmniejszym stopniu usuwane były kwasy fulwowe. Wskazują na to najgorsze efekty oczyszczania wody z Odry, a także stosunkowo mała skuteczność obniżania utlenialności (rys. 1), o której decydują głównie kwasy fulwowe.

Podobny przebieg obniżania barwy i utlenialności (wywołanych obecnością kwasów humusowych wyekstrahowanych z torfu) uzyskano w procesie sorpcji na pylistych węglach aktywnych: Carbolpol Z-4 i Norit oraz na naturalnym sorbencie — bentonicie. Skuteczność oczyszczania była funkcją odczynu i zwiększała się wraz ze wzrostem stężenia jonów OH^- . Testowano węgle aktywne spełniały jedynie rolę „nośników” usuwanych zanieczyszczeń, nie zwiększając stopnia usuwania rozpuszczalnych w wodzie kwasów fulwowych. Nieco skuteczniejszy był bentonit, który szczególnie w zakresie stabilności kwasów humusowych do pH ok. 9,6 zwiększał stopień usuwania domieszek organicznych (głównie barwnych, trudno rozpuszczalnych frakcji). Zarówno dla węgli aktywnych jak i bentonitu najwyższą skuteczność oczyszczania roztworów uzyskano także w zakresie wysokich stężeń jonów OH^- ($\text{pH} \geq 11,0$ — rys. 3 i 4), a więc istnienia warunków adsorpcji substancji humusowych na CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ i współstrącania się z tymi sorbentami.



Rys. 3 Izotermy sorpcji domieszek organicznych na pylistym węglu aktywnym Norit.



Rys. 4 Izotermy sorpcji domieszek organicznych na bentonicie.

Podsumowanie

Uzyskane wyniki badań wykazały, iż o skuteczności badanych procesów decydowały odczyn oczyszczanej wody oraz obecność w niej jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} . Zapewnienie warunków strącania CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$ umożliwia wysoki stopień usuwania kwasów humusowych i obniżenia utlenialności, a głównie intensywności barwy.

Zanieczyszczenia organiczne usuwane były razem ze strącającymi się CaCO_3 i $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Stosowanie w środowisku alkalicznym pylistych węgli aktywnych i bentonitu jest zbędne, ponieważ nie zwiększają one stopnia usuwania substancji humusowych, a zwłaszcza ich frakcji rozpuszczalnych w wodzie.

Omawiana metoda jest szczególnie zalecana do oczyszczania wód wymagających zmiękczenia. W tych układach po alkalizacji niezbędna jest dwugodzinna sedymentacja i powtórna korekta odczynu. Zastosowanie dwustopniowej rekarbonizacji dla korekty odczynu zapewni prawdopodobnie dalsze obniżenie zawartości substancji humusowych pozostałych po alkaliza-

cji i sedymentacji. Usunięte one będą wraz ze strąconym węglanem wapniowym w pierwszym stopniu procesu.

Wadą alkalizacji jest usuwanie z oczyszczonej wody jonów Mg^{2+} — niezbędnych dla właściwego funkcjonowania organizmu ludzkiego. Należy wówczas rozważyć potrzebę wzbogacania wody po alkalizacji w jony Mg^{2+} .

LITERATURA

1. R. J. BULL: Toxicological problems associated with alternative methods of disinfection. JAWWA, No 12, 1982.
2. K. HABERER, S. NORMANN: Über die Bedeutung des pH-Waters bei der flockung Organisch Belaster. GWF-Wasser/Abwasser, 1977, s. 118.
3. M. SWIDERSKA-BRÓŻ: Removal of humic substances by coagulation. Environment Protection Engineering, No 4, 1981.
4. A. W. BREEMEN, et. al.: The fate of fulvic acids during water treatment, Water Research, No 8, 1979.
5. D. MAIER: Werden Huminsäuren durch Ozonbehandlung toxisch? Vom Wasser, 1979, t. 53.
6. M. SWIDERSKA-BRÓŻ: Zjawiska sorpcji w wodach naturalnych oraz w procesach oczyszczania wód. Ochrona Środowiska, nr 2-3(32-33), Wrocław 1987.

HUMIC SUBSTANCE REMOVAL FROM NATURAL WATER IN AN ALKALINE MEDIUM

In this paper, consideration is given to two major problems — the removal of humic acids under alkaline conditions, and the reduction of permanganate COD and colour (two pollutants which owe their origin to the presence of humic acids). The study has led to the following findings: (1) removal efficiency is strongly influenced by the pH of the solu-

tion under treatment and by the presence of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions; (2) organic pollutants are removed in a combination with precipitated CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and (3) application of sorbents (pulverized activated carbon or bentonite) in an alkaline medium is useless. The treatment method proposed yields a high efficiency of humic substance removal (especially of coloured fractions). The method is particularly recommended, when the water to be treated requires softening.