

**Paweł WIERCIK, Magdalena DOMAŃSKA, Magdalena KUŚNIERZ,  
Janusz ŁOMOTOWSKI, Tomasz KONIECZNY**

INSTYTUT INŻYNIERII ŚRODOWISKA  
UNIWERSYTET PRZYRODNICZY WE WROCŁAWIU

## **BADANIA FOULINGU ANIONITÓW PRZEZ ZWIĄZKI ORGANICZNE**

### **THE RESEARCH ON FOULING OF THE ANION EXCHANGERS WITH ORGANIC COMPOUNDS**

*Ion exchange resins are applied commonly in different technological processes, mainly in water softening and demineralization. Fouling of the anion exchangers with organic compounds during resins exploitation is a very common phenomenon. Organic compounds adsorb on the anion exchangers surfaces and block diffusion of anions to the resin grain interiors resulting in a decrease of the ion exchange capacity. This phenomenon is often irreversible. In practice the capacity loss is monitored by analyzing the anion load on the resin unit in subsequent ion exchange cycles.*

*In this paper the methods of control of anion exchangers fouling by means of modern instrumental methods are presented. These methods enable a better understanding of the buildup of organic contaminants on anion exchange resins. This paper contains the original results of the studies on fouling of anion exchangers with organic compounds.*

## **1. Wprowadzenie**

Proces wymiany jonowej prowadzi się na jonitach, będących nierozpuszczalnymi w wodzie ciałami stałymi, zbudowanymi z obojętnych makrocząsteczek oraz grup funkcyjnych z jonami wymiennymi (ruchliwymi). Zawarte w wodzie lub ściekach jony oraz cząsteczki obdarzone ładunkiem wymieniane są na jony ruchliwe zawarte w jonitach w ilościach równoważnych. Do usuwania jonów ujemnych wykorzystywane są anionity, a do usuwania kationów kationity. Wyróżnia się jonity naturalne produkowane z naturalnych minerałów, które najczęściej dla podwyższenia zdolności jonowymiennych są modyfikowane w procesach ich przeróbki, oraz jonity syntetyczne wytwarzane z organicznych żywic z różnymi grupami funkcyjnymi posiadającymi ruchliwe jony.

Wymiana jonowa jest procesem powszechnie stosowanym do zmiękczenia lub demineralizacji wód stosowanych w przemyśle, energetyce, ogrzewnictwie jak również w zakładach usługowych np. pralniach, piekarniach czy hotelach, oczyszczaniu ścieków przemysłowych, głównie do usuwania metali ciężkich ze ścieków galwanizerskich. W uzdatnianiu wód na cele wodociągowe stosuje się jonity do obniżania twardości wody oraz usuwania azotanów. Aniony znalazły zastosowanie do usuwania substancji powierzchniowo-czynnych, fosforanów, azotanów, do odkwaszania (np. soku owocowego, usuwanie kwasów nieorganicznych z alkoholu), usuwania chromianów(VI) z chłodziwa, uzdatniania wody morskiej (są stosowane w zestawach ratunkowych z wkładami z żywicą), usuwania siarczanów i chlorków z wody morskiej [4, 6, 8].

Bardzo duży wpływ na efekty wymiany jonowej ma obecność określonych domieszek w roztworze, które mogą przyczyniać się do tzw. foulingu (zatrucia) żywicy. Do najważniejszych zalicza się domieszki koloidalne, związki żelaza i manganu, zanieczyszczenia organiczne i wolny chlor. Aniony są znacznie bardziej podatne na zatrucie od kationitów. Bardzo niebezpieczna dla anionitów jest obecność krzemionki ulegającej polimeryzacji z uwagi na cementowanie złoża. Jony żelaza i manganu mogą katalizować tlenową degradację anionitów. Polarne związki organiczne często nieodwracalnie są wiązane przez żywicę jonowymienną, co powoduje blokowanie kapilar i grup funkcyjnych w żywicach jonowymiennych [1, 2, 3, 6]. Do związków powodujących fouling organiczny należą przede wszystkim rozpuszczalne w wodzie kwasy humusowe, które akumulują się na powierzchni cząstki żywicy jonowymiennej i blokują dyfuzję jonów do jej wnętrza. Żywica staje się wtedy hydrofobowa, zmniejsza się jej wilgotność, a tym samym porowatość i zdolność jonowymienna [2, 7].

W praktyce utratę zdolności jonowymiennej anionitu kontroluje się analizując zmiany ładunku usuwanych anionów w przeliczeniu na jednostkę masy anionitu w kolejnych cyklach wymiany jonowej.

Celem podjętych eksperymentów było sprawdzenie możliwości wykorzystania nowoczesnych metod instrumentalnych do poznania przyczyn zmian właściwości fizycznych i chemicznych wybranego anionitu w czasie jego eksploatacji.

## 2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na anionicie Lewatit MonoPlus M 500, który był użyty do oczyszczania odcieków powstających w czasie odwadniania ustabilizowanych beztlenowo osadów ściekowych, poddawanych procesowi nityfikacji oraz mikrofiltracji. Skład użytych odcieków w okresie prowadzonych badań przedstawiono w tabeli 1.

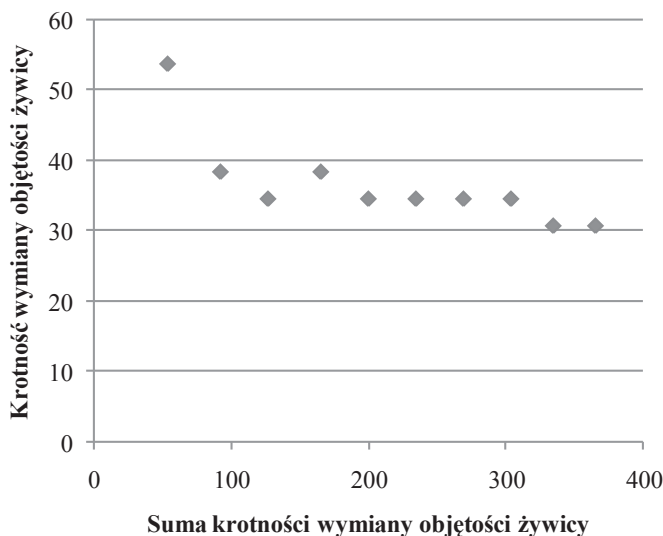
Lewatit MonoPlus M 500 to żywica silnie zasadowa, żelowa, monodispersyjna o polimerycznym szkielecie wytworzonym w wyniku kopolimeryzacji styrenu i dwuwinylobenzenu, w której grupy funkcyjne stanowią aminy czwartorzędowe. Według danych katalogowych producenta uziarnienie żywicy w 90% stanowią ziarna o średnicy  $0,61 \pm 0,05$  mm.

Tabela 1. Skład odcieków oczyszczanych na żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
 Table 1. The composition of treated sewage on the anion exchange resin Lewatit MonoPlus M 500

Wskaźnik jakości	Jednostka	Zakres zmienności
Odczyn	pH	6,8 – 7,95
Przewodność elektrolityczna	$\mu\text{S}/\text{cm}$	728 – 6743
Azot azotanowy	$\text{mg N}/\text{dm}^3$	205,53 – 521,82
Azot amonowy	$\text{mg N}/\text{dm}^3$	1,17 – 46,12
Azot azotynowy	$\text{mg N}/\text{dm}^3$	0,15 – 13,58
Azot organiczny	$\text{mg N}/\text{dm}^3$	0,05 – 6,15
Azot ogólny	$\text{mg N}/\text{dm}^3$	208,93 – 697,19
Fosfor ogólny	$\text{mg P}/\text{dm}^3$	3,9 – 122,22
Fosforany	$\text{mg PO}_4/\text{dm}^3$	3,81 – 118,08
Chlorki	$\text{mg Cl}/\text{dm}^3$	232,8 – 372,8
Siarczany	$\text{mg SO}_4/\text{dm}^3$	146,45 – 230,3
Zasadowość	$\text{mg CaCO}_3/\text{dm}^3$	210 – 260
Absorbancja $\text{UV}_{254}$	1/cm	0,031 – 0,233
Wapń	$\text{mg Ca}/\text{dm}^3$	18,88 – 23,9
Sód	$\text{mg Na}/\text{dm}^3$	194,72 – 202,4
Potas	$\text{mg K}/\text{dm}^3$	196,5 – 205,55
Magnez	$\text{mg Mg}/\text{dm}^3$	9,05 – 15,8
Żelazo	$\text{mg Fe}/\text{dm}^3$	0,133 – 0,27
Mangan	$\text{mg Mn}/\text{dm}^3$	0,006 – 0,008

Przeprowadzono 10 cykli wymiany jonowej, każdy do osiągnięcia punktu przebicia. W procesie wymiany jonowej oczyszczano ścieki zawierające duże ilości związków azotowych oraz substancje humusowe. Po zakończeniu każdego cyklu żywicę regenerowano 10% roztworem  $\text{NaHCO}_3$ . Na rysunku 1 przedstawiono zmiany zdolności jonowymiennej anionitu w okresie badań. Ze względu na zmianę składu odcieków nie wykonywano bilansu anionów zatrzymanych w poszczególnych cyklach pracy anionitu, ale zdolność wymienną anionitu określano pośrednio poprzez wyliczenie stosunku objętości oczyszczonych odcieków do objętości jonitu użytego w eksperymencie. Na rysunku 1 na osi odciętych podano sumę wyliczonych krotności objętości oczyszczonych odcieków w stosunku do objętości jonitu a na osi rzędnych wartości krotności objętości oczyszczonych odcieków dla kolejnych cykli wymiany, przy których obserwowano przebicie anionów w odpływie z jonitu. Wraz ze wzrostem ilości oczyszczonych odcieków obserwowano spadek zdolności wymiennych anionitu.

W czasie prowadzonych badań obserwowano zmianę barwy jonitu z koloru jasnożółtego na kolor ciemnobrązowy. W czasie regeneracji nie obserwowano istotnych zmian barwy jonitu. Filtrat charakteryzował się niską barwą, podczas gdy odcieki podawane na anionit miały barwę od 100 do 150 mg Pt/dm<sup>3</sup>. Świadczy to o zatrzymywaniu związków humusowych na anionicie.



Rys 1. Zmniejszanie się zdolności jonowymiennej anionitu Lewatit MonoPlus M 500 w kolejnych seriach badawczych

Fig. 1. Decrease of total ion exchange capacity of Lewatit MonoPlus M 500 resin in subsequent series

Ziarna świeżej żywicy, jak i zużytej poddano analizie z wykorzystaniem analizatora Malvern Morphologi G3SE o zakresie pomiarowym 0,5-3000  $\mu\text{m}$  oraz spektrometru podczerwieni z transformacją Fouriera FT-IR, model Nicolet iZ10 o zakresie spektralnym 7800-350  $\text{cm}^{-1}$ .

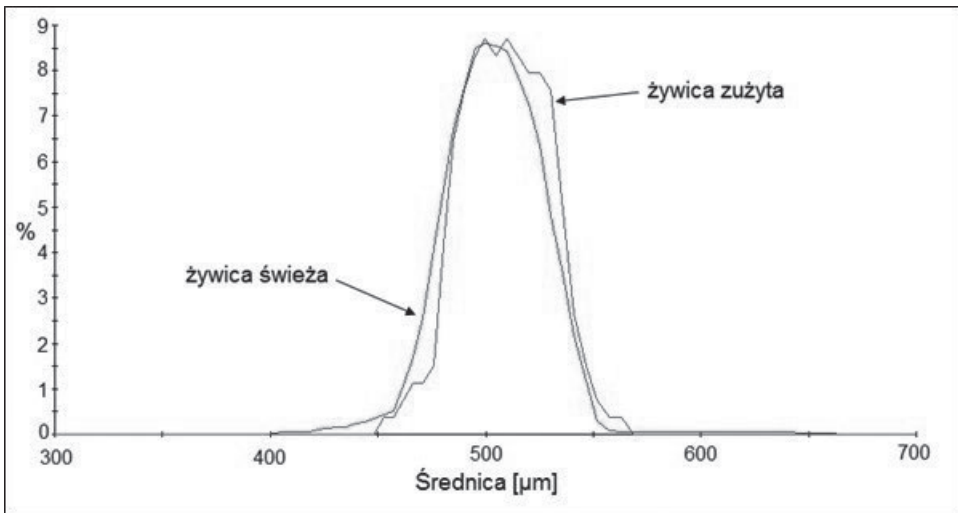
Analizator Malvern Morphologi G3SE dostarcza informacje o rozkładzie wielkości cząstek, ich kształcie oraz poziomach szarości obserwowanych cząstek. W raportach prezentowane są wszystkie zarejestrowane cząstki wraz z podaniem kompletu ich indywidualnych parametrów morfologicznych (średnica, szerokość, długość, pole powierzchni, obwód, kolistość, wydłużenie, wypukłość, chropowatość powierzchni, zwartość, stosunek szerokości do długości itp.) [9]. Można także opracować statystyki dowolnego parametru morfologicznego obrazów mikroskopowych badanego materiału.

Spektrofotometr Nicolet iZ10 FT-IR pozwala na identyfikację związków chemicznych i substancji poprzez analizę widma w podczerwieni z wykorzystaniem bibliotek widm IR. Oprogramowanie spektrometru pozwala na łatwe i szybkie przeszukiwanie bibliotek i identyfikację związków.

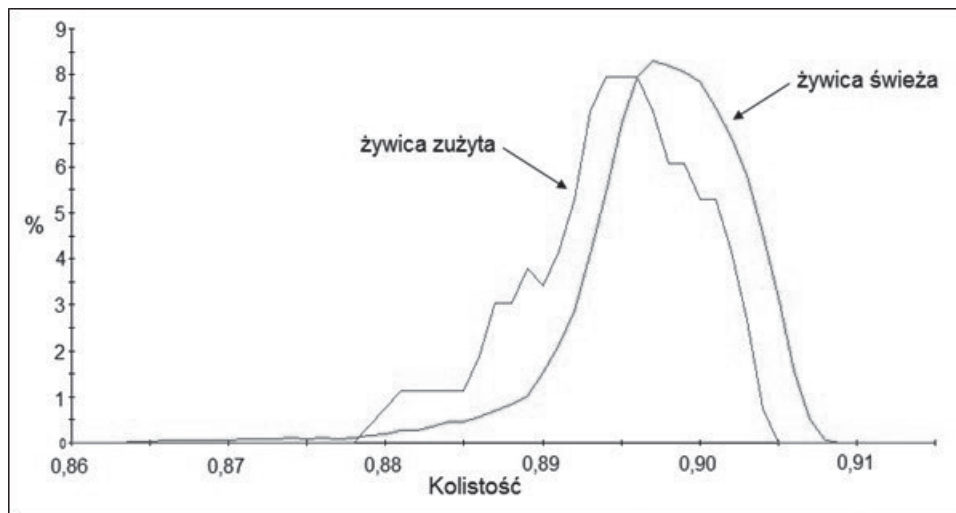
### 3. Wyniki badań

Analiza obrazu ukazuje dwuwymiarowy obraz trójwymiarowych cząstek, na podstawie którego wyliczane są różne parametry wielkości i kształtu. Głównym parametrem jest średnica koła równoważnego, którą wyznacza się poprzez przekształcenie dwuwymiarowego obrazu do postaci koła o równoważnej powierzchni. Średnica tego koła jest traktowana jako średnica badanej cząstki [9, 10]. Na rysunku 2 przedstawiono udziały procentowe ziaren równoważnych a na rysunku 3 kolistość ziaren żywicy świeżej oraz zużytej. Kolistość informuje o tym, jak bliski kształtu koła jest kształt badanej cząstki. Idealne koło posiada kolistość równą 1, natomiast wąskie i wydłużone obiekty mają kolistość bliską 0. Można zaobserwować, że ziarna żywicy świeżej posiadały nieco mniejsze wymiary i większą kolistość w porównaniu z ziarnami żywicy poddanej 10 cyklom wymiany jonowej. Świadczy to o zachodzących procesach starzenia żywicy, na skutek nieodwracalnej adsorpcji związków chemicznych na powierzchni jej ziaren.

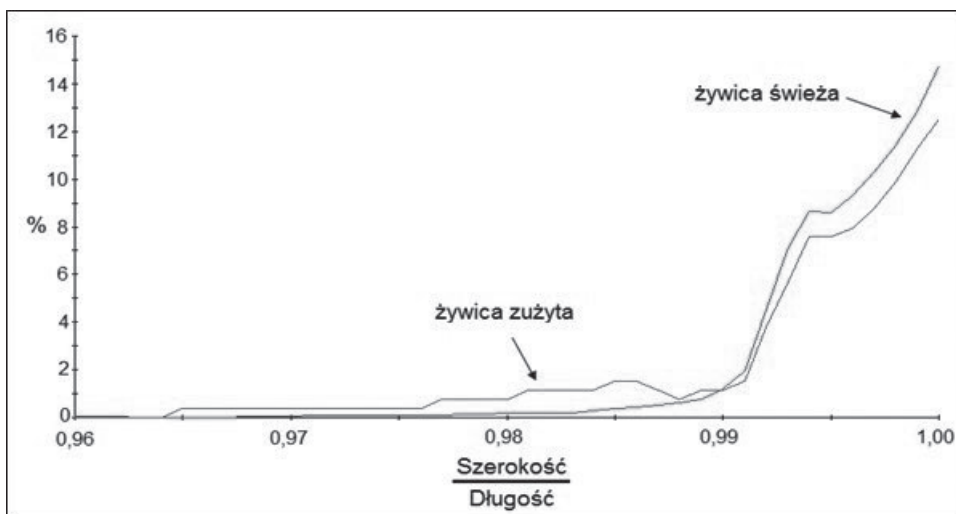
Na rysunku 4 zamieszczono wyniki badania zmienności stosunku szerokości do długości ziaren żywicy świeżej i zużytej. W wyniku procesów starzenia ziarna żywicy zmieniają swój kształt z kulistego na jajowaty.



Rys 2. Rozkłady wielkości ziaren żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
 Fig. 2. Size distributions of Lewatit MonoPlus M 500 grains

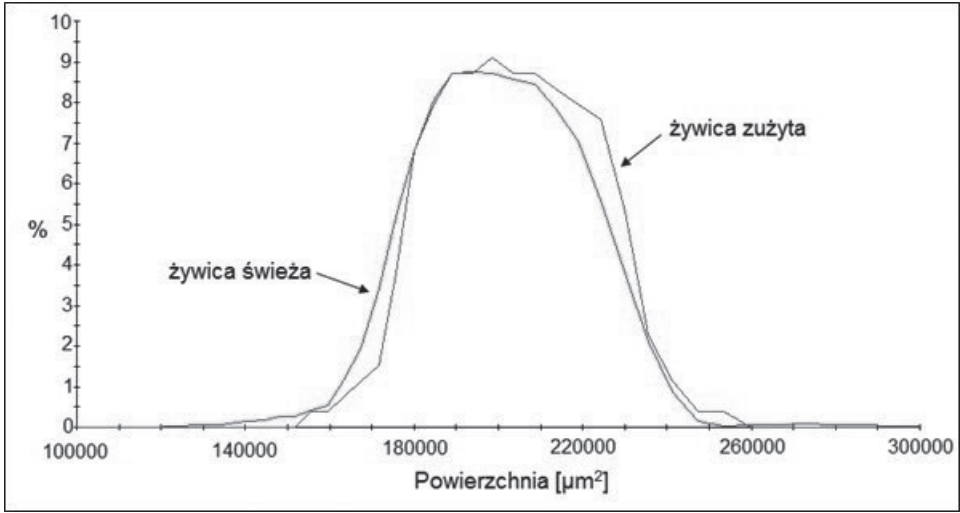


Rys 3. Kolistość ziaren żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
 Fig. 3. Circularity of Lewatit MonoPlus M 500 grains

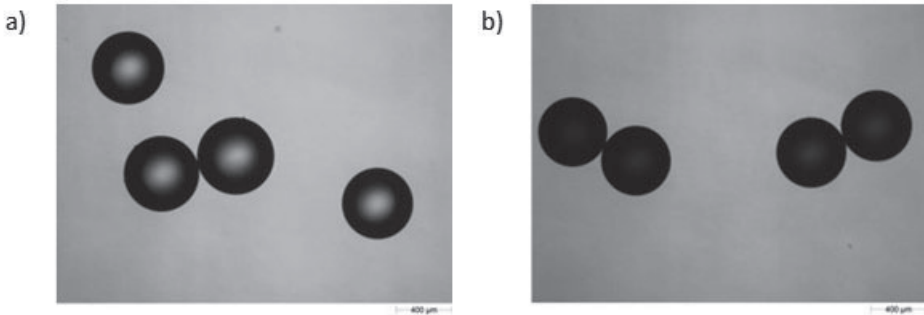


Rys 4. Zmienność stosunku szerokości do długości ziaren żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
 Fig. 4. Variability of width to length ratio of Lewatit MonoPlus M 500 grains

Na rysunku 5 przedstawiono udziały procentowe ziaren żywicy o danej powierzchni. Żywica zużyta posiadała większy udział procentowy ziaren o powierzchniach większych od 190000  $\mu\text{m}^2$  w porównaniu z żywicą świeżą.



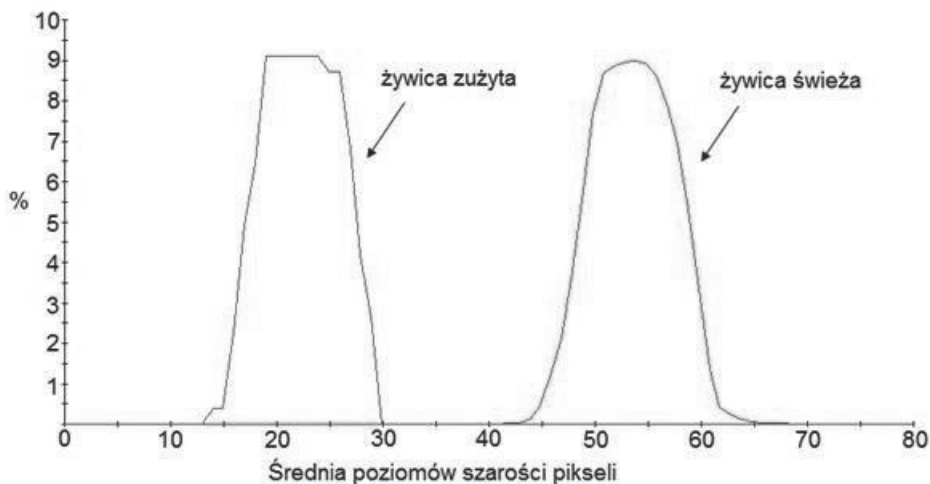
Rys 5. Powierzchnia ziaren świeżej i zużytej żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
 Fig. 5. Area of fresh and exhausted Lewatit MonoPlus M 500 grains



Rys 6. Ziarna żywicy Lewatit MonoPlus M 500: a) świeże oraz b) zużyte  
 Fig. 6. Grains of Lewatit MonoPlus M 500: a) fresh and b) exhausted

Na rysunku 6 przedstawiono zdjęcia ziaren badanej żywicy wykonane za pomocą analizatora Malvern Morphologi G3SE. Zdjęcia te obrazują zmianę powierzchni ziaren wskutek powierzchniowego odkładania się na niej związków humusowych. Użyty do badań przyrząd pozwala na ustalenie średniego poziomu szarości powierzchni ziaren w oparciu o analizę barwy pikseli tworzących powierzchnię ziaren. Poziom szarości o wartości 0 przypisuje się pikselom o barwie czarnej, natomiast wartość 255 odpowiada barwie białej [9]. Z analizy wykresów przedstawionych na rys. 7 wynika, że w procesie eksploatacji zmienia się poziom szarości. Z obrazów przedstawionych na rys. 6 wynika, że w czasie eksploatacji żywicy dochodziło do zwiększania poziomu szarości wewnątrz obrazów badanych ziaren żywicy.

Ziarna żywicy zużytej charakteryzowały się poziomem szarości z przedziału od 13 do 30, podczas gdy dla świeżej żywicy poziomy szarości przyjmowały wartości z przedziału od 40-68.

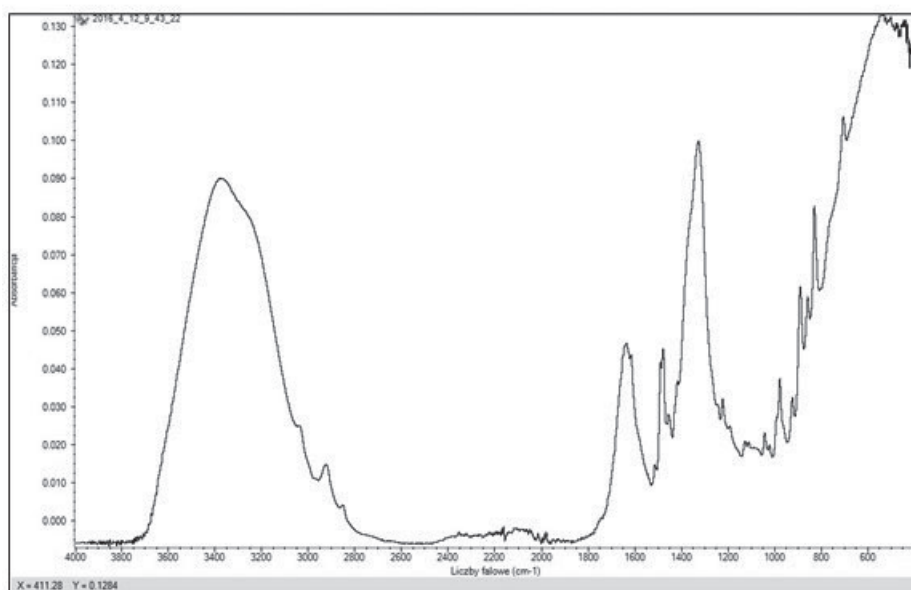
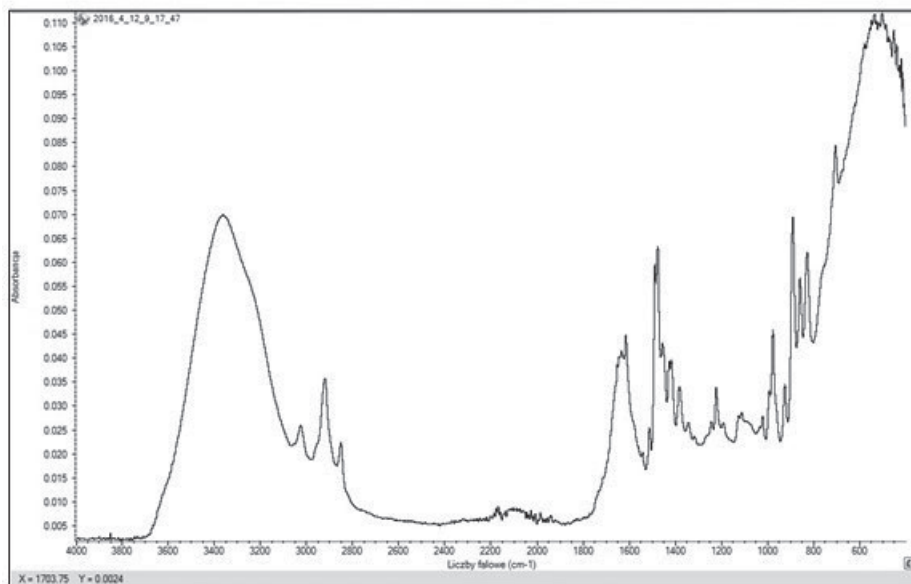


Rys 7. Średnia poziomów szarości pikseli ziaren żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
Fig. 7. Average of pixel greyscale levels in Lewatit MonoPlus M 500 grains

Na rysunku 8 zamieszczono widma w podczerwieni uzyskane z zastosowaniem spektrofotometru Nicolet iZ10 FT-IR. Porównując widma ziaren żywicy świeżej i zużytej można zauważyć różnicę przede wszystkim przy liczbie falowej  $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ . Identyfikacja widma ziarna żywicy zużytej wskazała ponad 20% zgodność z widmem, które daje azotan magnezu. W posiadanych bibliotekach brak jest widm kwasów humusowych. Jest to związane z dużym zróżnicowaniem składu chemicznego tych związków, co uniemożliwia określenie ich budowy strukturalnej.

W badaniach zawartości związków humusowych obecnych w borowinach wykazano, że na ich spektrogramach stwierdza się obecność silnego pasma absorpcyjnego przy liczbie falowej w przedziale od  $1450\text{ cm}^{-1}$  do  $1350\text{ cm}^{-1}$  [5]. Ze względu na małe prawdopodobieństwo wytrącania się w strukturze anionitu azotanu magnezu, obserwowany wzrost absorbancji przy liczbach falowych  $1400\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  jest spowodowany wytrącaniem się związków humusowych na powierzchni ziaren anionitu.





Rys 8. Wyniki badań z wykorzystaniem analizy FT-IR ziaren świeżej (wykres górny) i zużytej (wykres dolny) żywicy Lewatit MonoPlus M 500  
Fig. 8. Infrared spectra of fresh (above) and exhausted (below) Lewatit MonoPlus M 500 grains

## 4. Wnioski

1. Badanie zjawiska foulingu anionitów z wykorzystaniem metod instrumentalnych pozwala lepiej zrozumieć naturę tego zjawiska.
2. Przeprowadzona analiza obrazu wykazała, że podczas odkładania się kwasów humusowych na powierzchni ziaren anionitu dochodzi do zmian ich kształtu.
3. Kwasy humusowe wytrącające się na powierzchni ziaren anionitów powodują wzrost absorpcji przy liczbach falowych 1400-1300  $\text{cm}^{-1}$ .
4. Celowe jest dalsze prowadzenie badań nad procesem starzenia anionitów z wykorzystaniem do tego celu instrumentów badawczych wykorzystujących analizę obrazu oraz widm w podczerwieni.

Badania były finansowane przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu nr PBS2/B9/25/2014.

## Bibliografia

- 1) Anielak, A.M. Chemiczne i fizykochemiczne oczyszczanie ścieków. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2000.
- 2) BerilGönder, Z., Kaya Y., Vergili I., Barlas H. Capacity loss in an organically fouled anion exchanger. *Desalination*, 2006, 189 (1-3) 303-307.
- 3) Cheremisinoff, N.P. Handbook of water and wastewater treatment technologies. Butterworth-Heinemann, 2002.
- 4) Dardel, F., Arden, T.V. Ion exchangers. Principles and applications. WileyVch, 2001.
- 5) Drobnik M., Latour T. Badania wpływu procesów termiczno-chemicznych na zawartość i strukturę kwasów humusowych - podstawowego składnika preparatów borowinowych. *Roczniki PZH*, 2011, 62 (4) 453-462.
- 6) Kowal, A. L., Świdorska-Bróż, M. Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- 7) Lee G.-C., Foutch G.L., Arunachalam A. An evaluation of mass-transfer coefficients for new and used ion-exchange resins. *Reactive & Functional Polymers*, 1997, 35 (1-2) 55-73.
- 8) Łomotowski, J. Oczyszczanie wody w warunkach lokalnych. *Wodociągi i Kanalizacja*, 2010, 72 (2) 32-35.
- 9) Morphologi G3 user manual: MAN0410-07-EN-00. Malvern Instruments Ltd., England 2015.
- 10) Willen, U. Extending particle characterization: automation in image analysis for size and shape management. *Analytical & Bioscience Solutions Update*, 2008, 12-14. Malvern Instruments MRK1075.