

Alina PRUSS

*Institut Inżynierii Środowiska
Politechnika Poznańska*

EFEKTYWNOŚĆ USUWANIA ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z WODY PRZY WYKORZYSTANIU ŻYWICY JONOWYMIENNEJ

THE REMOVAL'S EFFICIENCY OF ORGANIC COMPOUNDS FROM WATER BY USING ION EXCHANGE RESIN

In this article are presented the results of research on the removal's effectiveness of organic compounds from water by using ion exchange resin TAN-1 DOWEX Company. This is an anion, strong resin intended to remove organic matter from water. Conducted 2 filter cycles lasting 9 days and 7 days respectively. In the first cycle of ion exchange resin was operated in accordance with the manufacturer's recommendations, the second cycle was after abnormal operation of the resin. Studies had shown that in the case of the valid, recommended by the company of the resin and the appropriate operation and regeneration of resin was 86% TOC reduction (from 5.5 mg C/l to 0.7 mg C/l). In the situation of exploitation of a resin after her earlier malfunction was not obtained the expected effect. TOC has been reduced only by 23% (from 5.1 mg C/l to 3.9 mg C/l). Studies have shown that during operation of the ion exchange resin TAN-1 DOWEX's recommendations should be applied, inappropriate use of the resin may lead to damage to the resin. Properly operated ion exchange resin TAN-1 showed very high effects of elimination of organic compounds from tap water of Poznan.

1. Wprowadzenie

Wody ujmowane mogą charakteryzować się dużą i zmienną zawartością substancji organicznych. Obniżenie ich stężenia jest konieczne zarówno ze względu na wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi jak również ze względu na stabilność biologiczną wody w sieci wodociągowej [RMZ, 2010; Świdarska-Bróz, Wolska 2011; Hem, Efraimsen 2001]. Substancje te, o różnym ciężarze i strukturze, mogą charakteryzować się rozbieżnością w podatności na usuwanie z wody [Charnock, Kjonno, 2000; Archer, Singer, 2007; Sohn et al. 2007]. Spośród wielu procesów fizyko-chemicznych i biologicznych stosowanych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody najczęściej stosowana jest wysokoefektywna koagulacja, adsorpcja na węglu aktywnym oraz separacja membranowa [Szlachta, Adamski 2008; Wilmański, Trzebiatowski 2009; Świdarska-Bróz, Wolska, 2010; Pruss 2013].

Jonowy charakter znacznej części naturalnych substancji organicznych występujących w wodach spowodował zainteresowanie procesem wymiany jonowej do usuwania tej grupy zanieczyszczeń z wody. Pierwsze prace nad zastosowaniem żywic anionowych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody podjęto pod koniec lat 70 XX wieku [Anderson, Maier, 1971]. Dalsze badania w tym zakresie wykazały, że proces wymiany jonowej w zakresie usuwania małocząsteczkowej frakcji naturalnej materii organicznej może być bardziej skuteczny niż konwencjonalne procesy uzdatniania wody [Bolto et al., 2002; Croue et al., 1999; Comstock, Boyer, 2014]. Literatura podaje dwa możliwe mechanizmy usuwania naturalnej materii organicznej z wody z wykorzystaniem żywic jonowymiennych. Mechanizm pierwszy to wymiana jonowa zachodząca dzięki oddziaływaniom elektrostatycznym pomiędzy grupami jonowymi żywicy i grupami funkcyjnymi makrocząsteczek organicznych. Mechanizm drugi to fizyczna adsorpcja pomiędzy hydrofobowymi centrami makrocząsteczek organicznych i matrycą polimeru [Tan, Kiduff, 2007].

W niniejszym referacie zaprezentowano wyniki badań dotyczące efektywności usuwania z wody OWO z wykorzystaniem żywicy jonowymiennej TAN-1 firmy DOWEX, silnej anionowej żywicy przeznaczonej do usuwania substancji organicznych z wody.

2. Metodyka badań

Badania przeprowadzono na modelu fizycznym kolumny filtracyjnej. Kolumna wykonana została z polimetakrylanu metylu o średnicy wewnętrznej 10 cm i wysokości 300 cm, którą wypełniono żywicą jonowymienną TAN-1 firmy DOWEX. Złoże o wysokości 115 cm spoczywało na 20 cm żwirowej warstwie podtrzymującej. Kolumnę filtracyjną umieszczono w płaszczu wodnym, w którym podczas filtracji cały czas przepływała woda zapewniając stałą temperaturę na całej głębokości żywicy. Na kolumnie filtracyjnej zamontowano króćce umożliwiające pobór próbek wody do analizy.

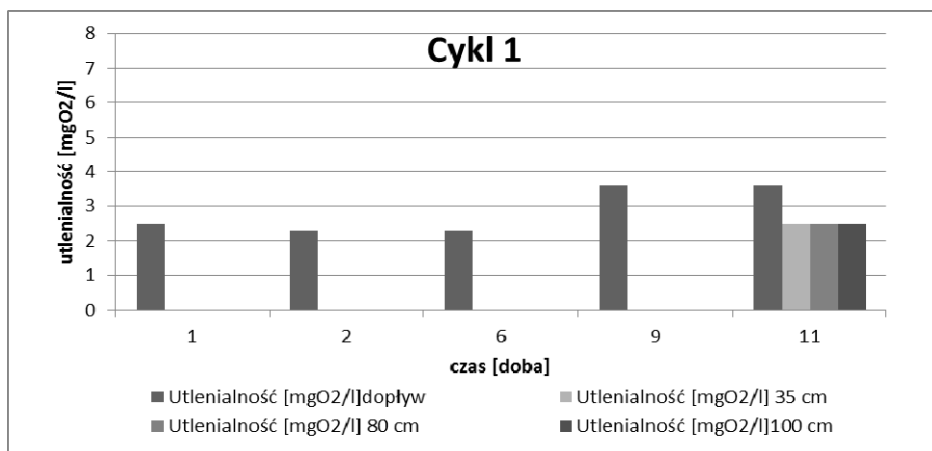
Przeprowadzono 2 cykle filtracyjne trwające odpowiednio 11 dni (1 cykl) oraz 7 dni (cykl 2). W pierwszym cyklu żywica jonowymienna była eksploatowana zgodnie z zaleceniami producenta, drugą eksploatowano po kilkudniowej pracy z tzw. przebiegiem a następnie prawidłowej regeneracji żywicy. Kolumnę filtracyjną zasilano poznańską wodą wodociągową. Wodę filtrowano z prędkością 5 m/h. Żywicę TAN-1 regenerowano 5 % roztworem NaCl zgodnie z zaleceniami producenta.

Próbki wody pobierano w przekroju pionowym żywicy jonowymiennej, w których oznaczano: pH, zasadowość, utlenialność oraz OWO. Oznaczenia wykonywano zgodnie z PN.

3. Wyniki badań i ich interpretacja

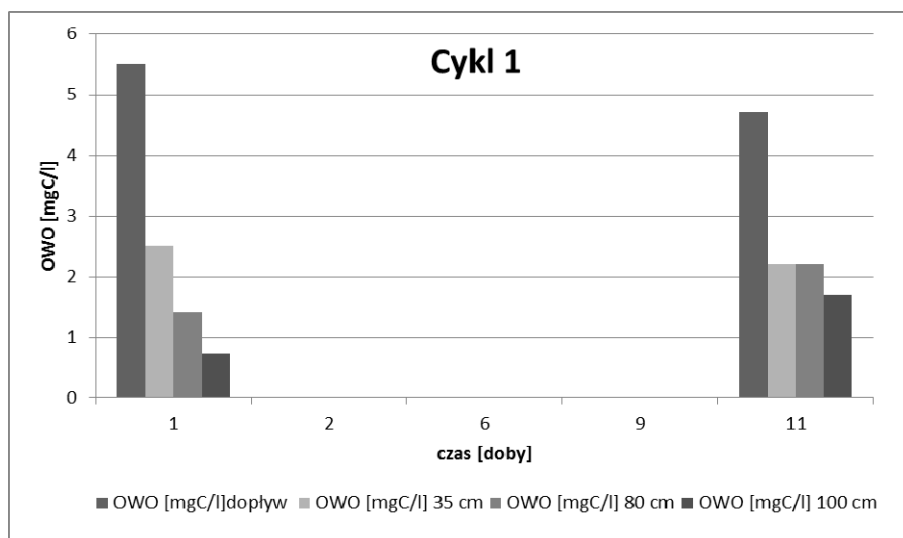
Poznańska woda wodociągowa zasilająca model filtru charakteryzowała się odczynem pH w zakresie 7,4 - 7,9; zasadowością ogólną wynoszącą od 3,3 do 3,7 mval/l oraz zawartością substancji organicznych oznaczanych jako utlenialność (2,5 - 7,0 mg O₂/l) oraz OWO (4,7 do 5,5 mg C/l.)

Na rysunkach nr 1 i 2 przedstawiono zmiany utlenialności oraz OWO w przekroju pionowym złoża w miarę wzrostu czasu eksploatacji podczas trwania 1 cyklu filtracyjnego.



Rys. 1. Zmiana utlenialności w wodzie w przekroju pionowym złoża - cykl 1

Fig. 1. Change in the COD (KMnO₄) in the water in the vertical section of the bed - cycle 1.

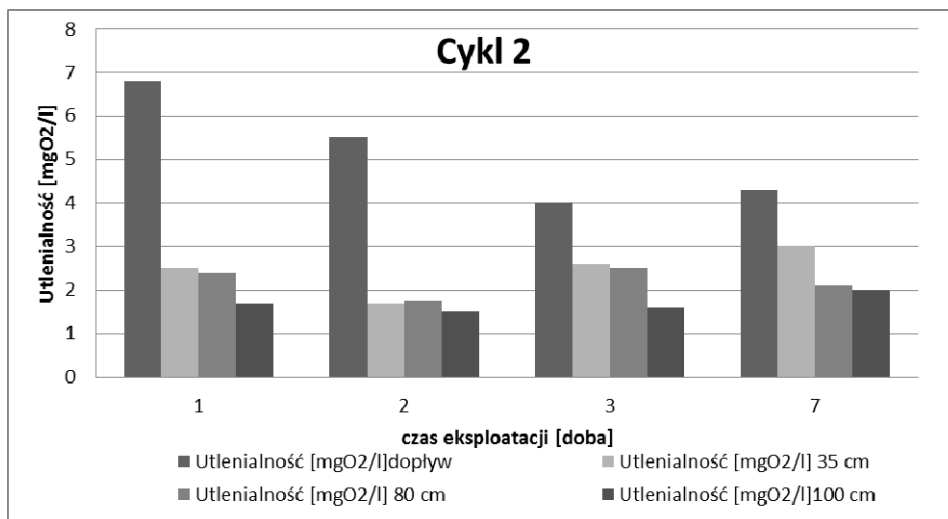


Rys. 2. Zmiana stężenia OWO w wodzie w przekroju pionowym złoża - cykl 1

Fig. 2. Change in the TOC in the water in the vertical section of the bed - cycle 1.

Analiza rys.1 wskazuje, iż w cyklu 1 do 9 dnia trwania cyklu utlenialność wody była oznaczalna tylko w wodzie dopływającej do kolumny filtracyjnej, natomiast w przekroju pionowym żywicy wynosiła ona 0 mg O₂/l. Świadczy to o skutecznym usunięciu części substancji organicznych oznaczonych jako utlenialność wody. W 11 dniu cyklu utlenialność pojawia się w przekroju pionowym żywicy, co sugeruje możliwość wyczerpania się zdolności jonowymiennej żywicy oraz niewątpliwie wskazuje na konieczność jej regeneracji. Rysunek nr 2 obrazuje natomiast skuteczność usuwania OWO mgC/l w przekroju pionowym żywicy jonowymiennej TAN-1. Podczas 11 dniowego cyklu filtracyjnego utrzymuje się dość wysoka efektywność eliminacji z wody substancji organicznych wynosząca 64 do 87 %. Należy podkreślić, że nawet na początku cyklu przy pełnej zdolności jonowymiennej żywicy TAN-1 nie udało się całkowicie usunąć z poznańskiej wody wodociągowej substancji organicznych w niej występujących. Świadczy to o niejonowym charakterze substancji organicznych pozostałych w wodzie po wymianie jonowej.

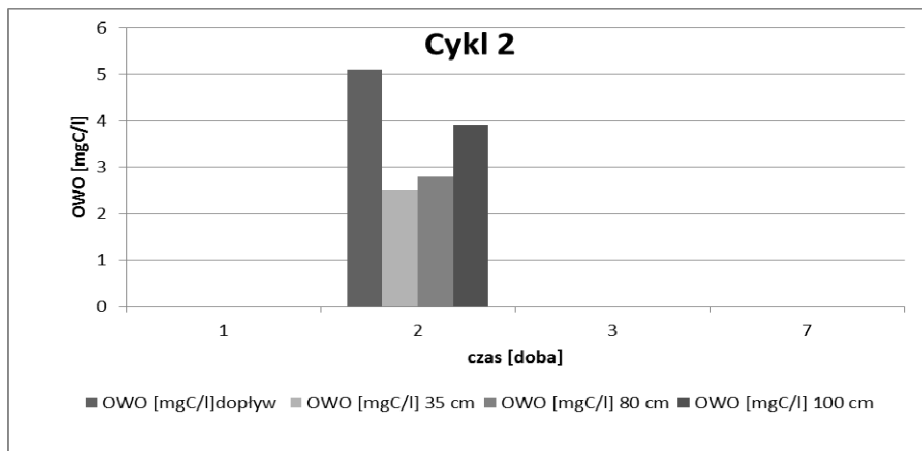
Wyniki analiz cyklu 2, po długiej pomimo „przebiecia” eksploatacji żywicy a następnie właściwej jej regeneracji przedstawiono odpowiednio na rys. 3 i 4.



Rys. 3. Zmiana utlenialności w wodzie w przekroju pionowym złoża.

Fig. 3. Change in the COD (KMnO₄) in the water in the vertical section of the bed.

Analiza rys.3 wskazuje, iż w cyklu 2 praktycznie od samego początku trwania cyklu utlenialność w wodzie jest oznaczana zarówno w dopływie jak i w całym przekroju pionowym żywicy jonowymiennej. Świadczy to o mało skutecznym, w porównaniu z cyklem 1, usunięciu części substancji organicznych oznaczonych jako utlenialność wody. Najprawdopodobniej przyczyną tego zjawiska był fakt, iż przed cyklem 2 żywica była 14 dni eksploatowana bez regeneracji. Po takiej eksploatacji żywicę zregenerowano zgodnie z zaleceniami producenta i zaczęto ponownie eksploatować (cykl 2).



Rys. 4. Zmiana stężenia OWO w wodzie w przekroju pionowym złoża.

Fig. 4. Change in the TOC in the water in the vertical section of the bed.

Rysunek 4 obrazuje natomiast skuteczność usuwania OWO mgC/l w przekroju pionowym żywicy jonowymiennej TAN-1 po jej 2 dniowej eksploatacji. Zauważono stosunkowo niską skuteczność eliminacji z wody substancji organicznych wynosząca tylko 24%. Należy podkreślić, że woda zasilająca kolumnę filtracyjną charakteryzowała się składem analogicznym jak w cyklu 1, w którym uzyskano zdecydowanie wyższe efektywności eliminacji OWO z wody. Zauważony wzrost OWO w porównaniu z wartością uzyskaną na głębokości 35 cm mogło być przyczyną uszkodzenia żywicy jonowymiennej podczas niewłaściwej eksploatacji poprzedzającej cykl 2.

4. Podsumowanie

Poznańska woda wodociągowa doprowadzona do kolumny wypełnionej żywicą jonowymienną TAN 1 firmy DOWEX w okresie badań charakteryzowała się zawartością ogólnego węgla organicznego od 4 do 5,5 mg C/l oraz utlenialnością od 2 do 7 mg O₂/l.

W wyniku procesu wymiany jonowej prawidłowo eksploatowanej silnej anionowej żywicy jonowymiennej uzyskano istotne obniżenie zawartości substancji organicznych.

W przypadku prawidłowej, zalecanej przez Producenta wysokości żywicy oraz odpowiedniej eksploatacji i regeneracji złoża (cykl 1) uzyskano 86 % obniżenie ogólnego węgla organicznego. W sytuacji nieprawidłowej eksploatacji żywicy (cykl 2) nie uzyskano oczekiwanego efektu, OWO uległo obniżeniu tylko o 23 %.

Przeprowadzone badania wykazały, że podczas eksploatacji żywicy jonowymiennej TAN 1 firmy DOWEX należy stosować zalecenia producenta gdyż niewłaściwa eksploatacja żywicy może doprowadzić do uszkodzenia złoża. Prawidłowo eksploatowana żywica jonowymienna TAN 1 firmy DOWEX wykazała bardzo wysokie efekty eliminacji związków organicznych z poznańskiej wody wodociągowej.

5. Podziękowania

Autorka referatu chciałaby podziękować firmie AQUA S.A. z Poznania za udostępnienie żywicy TAN-1 firmy DOWEX.

Bibliografia

- [1] Dow, Żywice jonowymienne, materiały katalogowe firmy The Dow Chemical Company 1996r.
- [2] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi (Dz.U. Nr 72, poz. 466)
- [3] M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M. WOLSKA: Usuwanie frakcji ogólnego węgla organicznego z wody powierzchniowej w procesie koagulacji. *Ochrona Środowiska*, 2011, vol.33, nr 1, ss. 9–12.
- [4] M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M. WOLSKA: Skuteczność procesów oczyszczania wody powierzchniowej w usuwaniu biodegradowalnych substancji organicznych. *Ochrona Środowiska*, 2011, vol.33, nr 4, ss.77–80.
- [5] L.J. HEM, H. EFRAIMSEN: Assimilable organic carbon in molecular weight fractions of natural organic matter. *Water Research*, 2001, Vol.35, No. 4, pp. 1106-1110.
- [6] C. CHARNOCK, O. KJONNO: Assimilable organic carbon and biodegradable dissolved organic carbon in Norwegian raw water and drinking waters. *Water Research*, 2000, Vol. 34, No 10, pp. 2629-2642
- [7] A.D.ARCHER, P.C.SINGER: Effect of SUVA and enhanced coagulation on removal of TOX precursors. *Journal of the American Water Works Association* 2007, Vol.98, No. 8, pp. 97-107
- [8] J. SOHN, G.AMY, Y. YOON: Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant. *Journal of the American Water Works Association* 2007, Vol.99, No 6, pp. 145-153
- [9] M. SZLACHTA, W. ADAMSKI: Ocena skuteczności usuwania naturalnych związków organicznych z wody w procesie koagulacji objętościowej. *Ochrona Środowiska* 2008, vol.30, nr 3, ss. 9–13.
- [10] M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ, M. WOLSKA: Skuteczność koagulacji kontaktowej w usuwaniu substancji biogenych z wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol.32, nr 2, ss.3-7.
- [11] K. WILMAŃSKI, M. TRZEBIATOWSKI: Usuwanie substancji organicznych z wody powierzchniowej w procesach koagulacji i sorpcji na pylistym węglu aktywnym. *Ochrona Środowiska* 2009, vol.31, nr 4, ss. 39–42.
- [12] A.PRUSS, P. PRUSS: Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody powierzchniowej o małej zasadowości. *Ochrona Środowiska*. 2013, Vol.35, nr 4, s. 48 - 50
- [13] C.T. ANDERSON, W. J. MAIER, Trace organics removal by anion exchange resins., 1979, 71(5), 278-283.

- [14] J.P. CROUE, J-P., D. VIOLLEAU, C. BODAIRE, B.LEGUBE Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin *Water Sci. Technol.*, 1999, 40, 207
- [15] S. E. H. COMSTOCK, T. H. BOYER, Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 241, 366-375.
- [16] B.BOLTO, D.DIXON, R.ELDRIDGE, S.KING, K.LINGE Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Research*, 2002, 36, 5057-5065
- [17] Y.TAN, J.E. KILDUFF Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins. *Water Research*, 2007, 41, 4211-4221

