

Alina Pruss, Paweł Pruss

## Próba wykorzystania pyłowego węgla aktywnego oraz selektywnego anionitu do zwiększenia skuteczności usuwania związków organicznych z wody po procesie koagulacji

Związki organiczne naturalnie występujące w środowisku wodnym są jednymi z głównych zanieczyszczeń występujących w wodach ujmowanych do celów wodociągowych. Pochodzą one z rozkładu organizmów roślinnych i zwierzęcych lub stanowią metabolity makro- i mikroorganizmów. Zawartość związków organicznych ma znaczący wpływ na wiele aspektów oczyszczania wody, w tym na wybór procesów jednostkowych, konieczność stosowania chemikaliów w procesach technologicznych oraz stabilność biologiczną oczyszczonej wody. Z tego względu związki organiczne mogą być przyczyną pogorszenia właściwości organoleptycznych wody oraz rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej [1–3], a także czynnikiem powodującym powstawanie produktów ubocznych procesu dezynfekcji wody [4, 5]. Ilość i jakość substancji organicznych istotnie wpływają na wybór, projektowanie i eksploatację procesów oczyszczania wody, a duża zmienność sezonowa ich zawartości w wodzie utrudnia zarówno optymalizację, jak i kontrolę procesów oczyszczania. Z tego względu ważne jest, aby właściwie scharakteryzować oraz określić ilość i reaktywność substancji organicznych (a także ich frakcji) na różnych etapach oczyszczania wody [6].

Procesami najczęściej stosowanymi do skutecznego zmniejszenia zawartości związków organicznych w wodzie są koagulacja, adsorpcja i/lub utlenianie chemiczne oraz filtracja [7–10], a także wymiana jonowa [11–14]. Ze względu na obecność frakcji substancji organicznych o różnej strukturze i masie cząsteczkowej, skuteczność ich usuwania z wody jest bardzo zróżnicowana [15, 16]. Szczegółowe informacje na ten temat dostępne są w licznych publikacjach [17–20].

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań nad możliwością poprawy skuteczności usuwania substancji organicznych z wody powierzchniowej po procesie koagulacji z flotacją, poprzez dawkowanie pyłowego węgla aktywnego przed filtracją pospieszną oraz zastosowanie po filtracji wymiany jonowej na selektywnym anionicie.

### Instalacja badawcza

Instalacja badawcza, zasilana wodą po koagulacji i flotacji [21, 22], składała się z filtrów pospiesznych oraz kolumn jonitowych. Badania prowadzono równolegle w dwóch układach – pierwszy składał się z filtru (F1) oraz kolumny

jonitowej (J1), natomiast drugi z kolumny kontaktowej, przed którą dawkowano do wody pyłowy węgiel aktywny Norit W15, filtru (F2) oraz kolumny jonitowej (J2). Filtry pospieszne o wysokości 3 m wykonano z rur z polimetakrylanu metylu o średnicy 100 mm i 200 mm. Na 200 mm podkładzie żwirowym zasypało 700 mm warstwę piasku kwarcowego ( $d_e=0,955$  mm,  $WR=1,28$ ) oraz 300 mm warstwę hydroantracytu N ( $d_e=1,9$  mm,  $WR<1,5$ ). Kolumny były zaopatrzone w króćce do poboru próbek wody z różnych wysokości złoża oraz w piezometry. Prędkość filtracji wynosiła 5 m/h. Złoża filtracyjne po 72 h pracy lub wzroście oporu do 1,5 mH<sub>2</sub>O płukano wodą i powietrzem z intensywnością zapewniającą 35÷50% ekspansję. Kolumny jonitowe o wysokości 3 m wykonano z rur z polimetakrylanu metylu o średnicy 90 mm. Na 200 mm podkładzie żwirowym zasypało 1500 mm warstwę żywicy jonowymiennej DOWEX™ TAN-1, którą regenerowano współprądowo 5% roztworem NaCl po 120 h pracy lub w razie konieczności częściej, np. na skutek kolmatacji złoża gazami.

W wodzie kierowanej na instalację badawczą oraz w wodzie po procesach filtracji i wymiany jonowej oznaczano zawartość OWO i RWO oraz frakcje substancji organicznych, z uwzględnieniem ich masy cząsteczkowej. Analizy fizyczno-chemiczne próbek wody wykonano w akredytowanych polskich laboratoriach, natomiast analizę LC-OCD w laboratorium DOC-Labor HUBER w Karlsruhe (Niemcy).

### Wyniki badań i dyskusja

Możliwości wykorzystania pyłowego węgla aktywnego (PWA) dawkowanego przed filtrem pospiesznym oraz usuwanie resztkowego OWO na selektywnym anionicie badano w sześciu wariantach w połączeniu ze wstępnym dawkowaniem dwutlenku chloru do zbiornika kontaktowego [21] oraz zwiększonych dawek koagulantu wraz z alkalizacją wody stosowaną przed instalacją koagulacji z flotacją [22]. Analiza wyników badań przedstawionych w tabeli 1 oraz na rysunkach 1–4 wykazała wyraźnie mniejszą, w porównaniu z filtrem F1 (rys. 1), zawartość OWO po filtrze F2 (rys. 3), przed którym dawkowano PWA. Porównanie wykresów na rysunkach 2 i 4 pozwala także zauważyć, że dawkowanie PWA przed filtrem F2 poprawiło skuteczność procesu wymiany jonowej, co skutkowało zmniejszeniem ilości OWO średnio o 1,3 gC/m<sup>3</sup>.

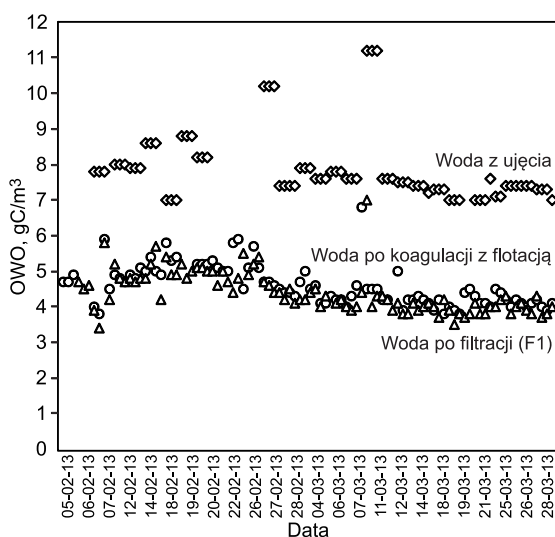
Porównanie wpływu PWA i ClO<sub>2</sub> na skuteczność usuwania OWO z wody wykazało wyraźnie większy wpływ PWA (warianty 1, 2 i 3), przy czym łączne zastosowanie PWA i ClO<sub>2</sub> przyczyniło się do zwiększenia sprawności

Dr hab. inż. A. Pruss: Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska, Zakład Zaopatrzenia w Wodę i Ochrony Środowiska, ul. Berdychowo 4, 60-965 Poznań, [alina.pruss@put.poznan.pl](mailto:alina.pruss@put.poznan.pl)  
Mgr inż. P. Pruss: AQUA SA, ul. Kanclerska 28, 60–327 Poznań  
[p.pruss@aquapoznan.pl](mailto:p.pruss@aquapoznan.pl)

Tabela 1. Średnie wartości wyników uzyskanych w poszczególnych wariantach badań  
Table 1. Average results obtained in subsequent research variants

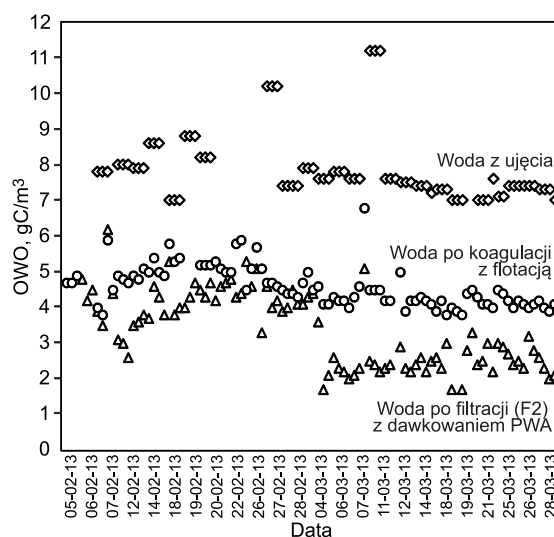
| Wariant | Dawka dwutlenku chloru, $\text{gClO}_2/\text{m}^3$ | Dawka koagulantu, $\text{gAl}/\text{m}^3$ | OWO, $\text{gC}/\text{m}^3$ |               |                   |                          | Dawka PWA, $\text{g}/\text{m}^3$ | OWO, $\text{gC}/\text{m}^3$ |                          |
|---------|--|---|-----------------------------|---------------|-------------------|--------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--------------------------|
|         |  |   | przed koagulacją            | po koagulacji | po filtracji (F1) | po wymianie jonowej (J1) |                                  | po filtracji (F2)           | po wymianie jonowej (J2) |
| 1       | 0  | 4,5                                       | 7,5                         | 5,1           | 4,9               | 2,2                      | 20                               | 3,3                         | 1,5                      |
|         |  | 4,2                                       | 8,2                         | 5,2           | 5,1               | 2,3                      | 10                               | 4,5                         | 1,8                      |
| 4,5     |  | 10,2                                      | 4,7                         | 4,6           | 1,9               | 0                        | 4,3                              | 2,4                         |                          |
|         |  | 7,4                                       | 4,4                         | 4,3           | 2,4               |                          | 4,1                              | 2,2                         |                          |
| 2       | 1,25   | 4,5                                       | 7,9                         | 4,7           | 4,3               | 1,9                      | 20                               | 4,3                         | 1,8                      |
| 3       |  |   | 7,6                         | 4,2           | 4,1               | 1,8                      |                                  | 2,3                         | 1,3                      |
| 4       | 1,25   | 4,5                                       | 7,3*                        | 4,1           | 4,0               | 1,5                      | 20                               | 2,1                         | 0,6                      |
| 5       |  |   | 6,0                         | 4,1           | 4,0               | 1,5                      |                                  | 2,1                         | 0,6                      |
| 6**     | 0  | 4,5                                       | 7,3                         | 4,1           | 4,0               | 1,3                      |                                  | 2,6                         | 0,7                      |

\*wartość minimalna  $7,0\text{gC}/\text{m}^3$ , wartość maksymalna  $11,2\text{gC}/\text{m}^3$ ; \*\*istotna zmiana jakości zanieczyszczeń organicznych w ujmowanej wodzie



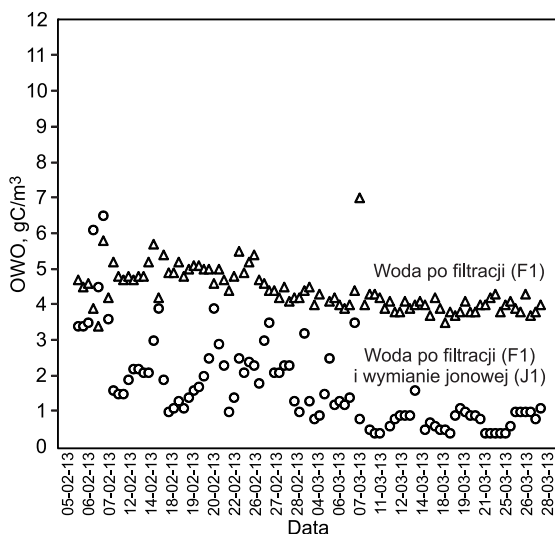
Rys. 1. Zawartość OWO w próbkach wody z ujęcia oraz po koagulacji i filtracji

Fig. 1. TOC concentration in raw water samples and samples after coagulation and filtration



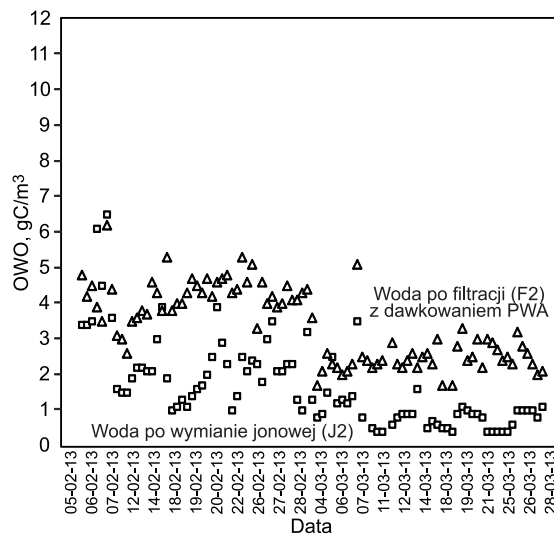
Rys. 3. Zawartość OWO w próbkach wody z ujęcia oraz po filtracji z dawkowaniem PWA

Fig. 3. TOC concentration in raw water samples and samples after filtration with PAC dosing



Rys. 2. Zawartość OWO w próbkach wody po filtracji i wymianie jonowej

Fig. 2. TOC concentration in water samples after filtration and ion exchange



Rys. 4. Zawartość OWO w próbkach wody po filtracji z dawkowaniem PWA i wymianie jonowej

Fig. 4. TOC concentration in water samples after filtration with PAC dosing and ion exchange

usuwania OWO z wody. Jego zawartość po filtrze F2 wynosiła  $2,3 \text{ gC/m}^3$ , a po wymianie jonowej –  $1,3 \text{ gC/m}^3$ . Zwiększenie dawki koagulantu, powodujące konieczność alkaliczacji wody w wariancie 5, pozwoliło uzyskać w pierwszym układzie zawartość OWO po filtrze F1 wynoszącą  $4 \text{ gC/m}^3$ . W drugim układzie, z dawkowaniem PWA przed filtrem F2, zawartość OWO po filtracji wynosiła  $2,1 \text{ gC/m}^3$ , natomiast po wymianie jonowej –  $0,6 \text{ gC/m}^3$ . Wariant 6 badań przypadł w czasie, w którym nastąpiła istotna zmiana jakości zanieczyszczeń organicznych ujmowanej wody. Mimo takiej samej średniej ilości OWO, jak w wariancie 5, wystarczającą okazała się dawka koagulantu równa  $4,5 \text{ gAl/m}^3$ , aby po wyeliminowaniu  $\text{ClO}_2$  woda po filtrze F1 zawierała OWO w ilości  $4 \text{ gC/m}^3$ . Po zastosowaniu PWA przed filtrem F2 w wodzie po filtracji zawartość OWO wynosiła  $2,6 \text{ gC/m}^3$ , a po kolumnie jonitowej J2 średnia zawartość OWO wynosiła  $0,7 \text{ gC/m}^3$ . Dawka PWA wynosząca  $20 \text{ g/m}^3$  przyczyniła się do zmniejszenia ilości OWO średnio o  $1,7 \text{ gC/m}^3$ , co uzasadnia jego wykorzystanie w przypadku dalszego stosowania wymiany jonowej.

Istotnym uzupełnieniem badań były wyniki analiz dwóch serii próbek wody wykonanych w laboratorium specjalizującym się w ocenie zanieczyszczeń wody (DOC-Labor HUBER). Wyniki analiz siedmiu próbek wody pobranych w dwóch seriach przedstawiono na rysunku 5. Istotne różnice dotyczą zawartości biopolimerów, których obecność jest niekorzystna w procesach membranowych oczyszczania wód oraz wzrost ilości substancji humusowych. Oceniając zmiany ilości biopolimerów w poszczególnych etapach oczyszczania można zauważyć, że w serii I koagulacja z zastosowaniem PWA przed filtrem F2 zapewniła ich usunięcie do wartości  $0,08 \text{ gC/m}^3$ . W serii II, przy znacznej zawartości RWO w wodzie ( $10,13 \text{ gC/m}^3$ ) i dużej dawce koagulantu ( $6 \text{ gAl/m}^3$ ) bez stosowania PWA, zawartość biopolimerów po koagulacji wynosiła natomiast

$0,16 \text{ gC/m}^3$ . Po filtrze F2 i zastosowaniu PWA zawartość biopolimerów wynosiła  $0,11 \text{ gC/m}^3$ , a po wymianie jonowej uległa dalszemu zmniejszeniu do  $0,05 \text{ gC/m}^3$ . Ponadto zawartość substancji humusowych o masie molowej około  $1000 \text{ g/mol}$  w pierwszym przypadku po filtrze i dawkowaniu PWA uległa zmniejszeniu o około 52%, a w drugim o 60%. Należy też podkreślić niewielką skuteczność koagulacji (26%) w usuwaniu biopolimerów oraz brak wpływu PWA na ich usuwanie z wody.

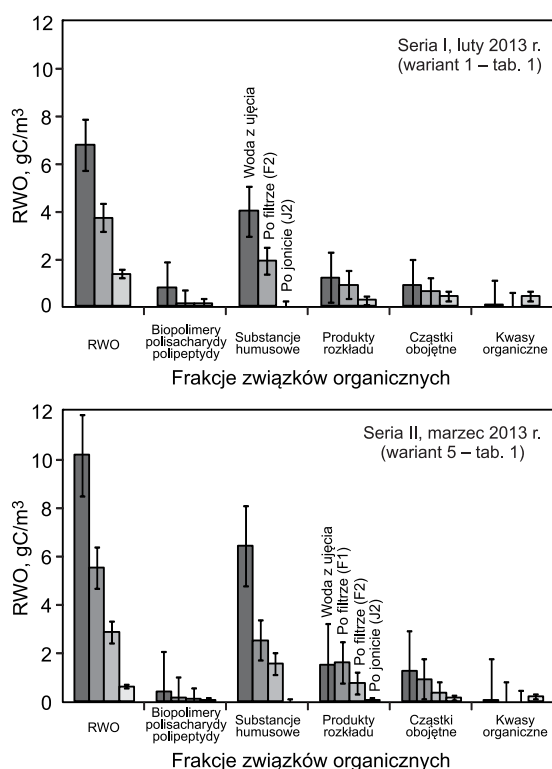
## Wnioski

♦ Wykazano, że zmniejszenie zawartości ogólnego węgla organicznego w wodzie powierzchniowej po koagulacji z flotacją osadu do  $1 \text{ gC/m}^3$  jest możliwe po zastosowaniu pyłowego węgla aktywnego przed filtracją w dawkach do  $20 \text{ g/m}^3$  oraz selektywnego anionitu, przy czym skuteczność anionitu DOWEX<sup>TM</sup> TAN-1 okazała się niewielka. Ze względów ekonomicznych procesu wymiany jonowej nie można zalecić do usuwania resztkowego OWO z wody po procesie koagulacji i adsorpcji na PWA.

♦ Analiza frakcji substancji organicznych obecnych w wodzie wykazała zmianę składu zanieczyszczeń organicznych w badanej wodzie powierzchniowej, przy czym różnice dotyczyły przede wszystkim związków o masie molowej  $\geq 20000 \text{ g/mol}$  oraz około  $1000 \text{ g/mol}$ . Stwierdzono niewielką skuteczność koagulacji w usuwaniu substancji pochodzących z rozkładu związków organicznych (masa molowa  $300\div 500 \text{ g/mol}$ ) oraz brak wpływu adsorpcji na badanym węglu aktywnym na ich usuwanie z wody.

## LITERATURA

1. M. WOLSKA: Changes in water biostability levels in water treatment trials. *Water Science and Technology* 2015, Vol. 71, No. 4, pp. 538–544.
2. M. SADRNOURMOHAMADI, C. D. GOSS, B. GORCZYCA: Removal of DOC and its fractions from surface waters of the Canadian Prairie containing high levels of DOC and hardness. *Water Science and Technology: Water Supply* 2013, Vol. 13, No. 3, pp. 864–870.
3. A. PRUSS, P. PRUSS: Usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody powierzchniowej o małej zasadowości (Organic pollutant removal from low alkalinity surface water). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 4, ss. 47–50.
4. V. TRANG, L. PHUONG, N. DAN, B. THANH, C. VISVANATHAN: Assessment on the trihalomethanes formation potential of Tan Hiep Water Treatment Plant. *Journal Water Sustainability* 2012, No. 2, pp. 43–53.
5. M. WOLSKA: Removal of precursors of chlorinated organic compounds in selected water treatment processes. *Desalination and Water Treatment* 2014, Vol. 52, No. 19–21, pp. 3938–3946.
6. M. SILLANPAA: Natural Organic Matter in Water Characterization and Treatment Methods. First edition. IWA Publishing, 2015.
7. J. SOHN, G. AMY, Y. YOON: Process-train profiles of NOM through a drinking water treatment plant. *Journal American Water Works Association* 2007, Vol. 99, No. 6, pp. 145–153.
8. A. MATILAINEN, M. VEPSALAINEN, M. SILLANPAA: Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 2010, Vol. 159, pp. 189–197.
9. D. S. LAWLER, A. M. MIKELONIS, I. KIM, B. L. T. LAU, S. YOUN: Silver nanoparticle removal from drinking water: Flocculation/sedimentation or filtration? *Water Science and Technology: Water Supply* 2013, Vol. 13, No. 5, pp. 1181–1187.



Rys. 5. Zmiana zawartości RWO w wodzie z podziałem na jego frakcje po filtracji i wymianie jonowej

Fig. 5. Change in DOC water concentration according to its fractions after filtration and ion exchange

10. T. BOND, E.H. GOSLAN, S.A. PARSONS, B. JEFFERSON: Treatment of disinfection by-product precursors. *Environmental Technology* 2011, Vol. 32, pp. 1–21.
11. B. BOLTO, D. DIXON, R. ELDRIDGE, S. KING, K. LINGE: Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Research* 2002, Vol. 36, pp. 5057–5065.
12. J.P. CROUE, D. VIOLLEAU, C. BODAIRE, B. LEGUBE: Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science and Technology* 1999, Vol. 40, pp. 207–214.
13. S.E.H. COMSTOCK, T.H. BOYER: Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 241, pp. 366–375.
14. M. MOLCZAN, M. SZLACHTA: Anion exchange pretreatment for the removal of natural organic matter from humic rich water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2011, Vol. 11, No. 6, pp. 699–710.
15. 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.
16. S. HUBER, A. BALZ, M. ABERT, W. PRONK: Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography–organic carbon detection–organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Research* 2011, Vol. 45, pp. 879–885.
17. E. VASYUKOVA, R. PROFT, J. JOUSTEN, I. SLAVIK, W. UHL: Removal of natural organic matter and trihalomethane formation potential in a full-scale drinking water treatment plant. *Water Science and Technology: Water Supply* 2013, Vol. 13, No. 4, pp. 1099–1108.
18. M.R. TEIXEIRA, L.M. MIGUEL: The impact of natural matter seasonal variations in drinking water quality. *Desalination Water Treatment* 2011, Vol. 36, No. 1–3, pp. 344–353.
19. S.A. BAGHOTH, S.K. SHARMA, M. GUITARD, V. HEIM, J.P. CROUE: Removal of NOM-constituents as characterized by LC-OCD and F-EEM during drinking water treatment. *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA* 2011, Vol. 60, No. 7, pp. 412–424.
20. A. ABEYNAYAKA, C. VISVANATHAN, S. KHANDARITH, T. HASHIMOTO, H. KATAYAMA, Y. MATSUI, D.R.I.B. WERELLAGAMA: Long-term studies on hybrid ceramic microfiltration for treatment of surface water containing high dissolved organic matter. *Water Science and Technology: Water Supply* 2014, Vol. 14, No. 2, pp. 246–254.
21. A. PRUSS: Selection of the surface water treatment technology – a full scale technological investigation. *Water Science and Technology* 2015, Vol. 71, No. 4, pp. 638–644.
22. A. PRUSS: Removal of organic matter from surface water during coagulation with sludge flotation and rapid filtration – a full scale technological investigation. *Water Science and Technology* 2015, Vol. 71, No. 4, pp. 645–652.

**Pruss, A., Pruss, P. An Attempt at Application of Powdered Activated Carbon and Selective Anionite to Increase Effectiveness of Organic Matter Elimination from Water after Coagulation Process. *Ochrona Srodowiska* 2016, Vol. 38, No. 1, pp. 25–28.**

**Abstract:** A possibility of TOC reduction in surface water through powdered activated carbon (PAC) dosing prior to the rapid filtration and ion exchange using selective anionite DOWEX™ TAN-1 was determined. The studies were conducted in two parallel flow-through model systems. The first system consisted of a rapid filter and an ion exchange column, while the second included PAC dosage point prior to a contact column,

a rapid filter and an ion exchanger. Both systems were supplied with water after coagulation in installation with flotation implemented in a pilot industrial scale of 25 m<sup>3</sup>/h capacity. It was used for treatment of surface water with low alkalinity, high temperature variation and periodically very high organic content. On the basis of TOC and organic matter content variations in water it was demonstrated that application of adsorption on PAC in doses up to 20 g/m<sup>3</sup> after coagulation process, and selective ion exchange following filtration made it possible to reduce the TOC amount in the treated water to the level below 1 gC/m<sup>3</sup>.

**Keywords:** Water treatment, natural organic matter, organic matter fractions, filtration, PAC adsorption, anion exchange.