

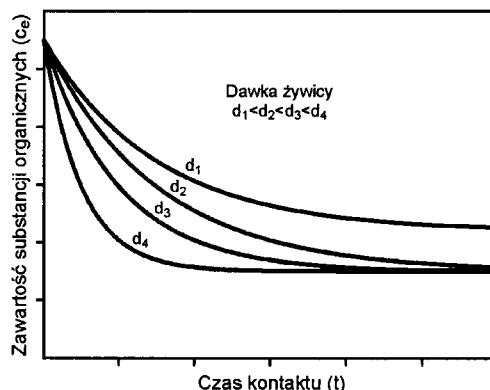
Marek Molczan

Zakres zmienności absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w teście kinetycznym oczyszczania wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej

Absorbancja właściwa w nadfiolecie (SUVA – Specific UV Absorbance) należy do głównych wskaźników jakościowej oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody [1,2]. Wskaźnik ten jest definiowany jako wartość absorpcji w UV (standardowo przy długości fali 254 nm) odniesiona do 1 g rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) w 1 m³ wody [1,2]. Zmniejszeniu wartości SUVA w procesach oczyszczania wody przypisuje się korelację ze zmniejszeniem ryzyka tworzenia ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji (UPU/UPD) [3–6]. Korelacja ta nie budzi zastrzeżeń, zwłaszcza w wypadku wód cechujących się dużą wartością SUVA oraz dużą zawartością rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), podczas gdy przy małych wartościach tych wskaźników jest kwestionowana [7]. Sądzi się, że w warunkach małych wartości SUVA proporcjonalnie wzrasta wpływ substancji wykazujących nieznaczną absorpcję w nadfiolecie lub jej brak na tworzenie UPU/UPD [7]. Nie zmienia to jednak istotnego znaczenia SUVA w jakościowej ocenie skuteczności usuwania substancji organicznych z wody, co znalazło swój wyraz również w formalnoprawnych uregulowaniach związanych z regułami stosowania technik oczyszczania wody (Disinfectants and Disinfection By-Products Rule – D/DBPR) [8], gdzie wartości SUVA traktowane są jako jedno z alternatywnych kryteriów wyboru sposobu oczyszczania wody.

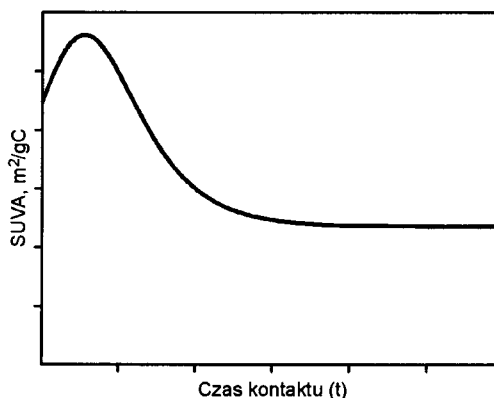
Na istotne zmniejszenie zarówno zawartości RWO, jak i wartości SUVA w oczyszczanej wodzie pozwala zastosowanie technik adsorpcyjnych [9]. Jedną z takich metod, zdolnych do selektywnego usuwania substancji organicznych wykazujących dużą absorpcję w nadfiolecie, w tym prekursorów UPU/UPD, jest proces magnetycznej wymiany anionowej (MIEX[®]DOC) [10–17]. Ilościowa ocena zdolności tej metody do usuwania substancji oznaczanych jako RWO stawia ją w jednym rzędzie z tak skutecznymi procesami, jak np. adsorpcja na węglu aktywnym [9]. Jednak z punktu widzenia ograniczania ryzyka związanego ze zdrowotnym oddziaływaniem produktów utleniania substancji organicznych znaczenie ma nie tylko zmniejszenie ilości zawartych w wodzie związków węgla, ale również ukierunkowanie procesów oczyszczania wody na selektywne usuwanie substancji będących prekursorami UPU/UPD.

Zmiany wartości wskaźników opisujących ilościowo zawarte w oczyszczanej wodzie substancje organiczne, dają względnie klarowny i uporządkowany obraz w postaci ściśle monotonicznych (malejących) zależności stężenia od czasu kontaktu (rys. 1).



Rys. 1. Typowe przebiegi zmian zawartości substancji organicznych (RWO, absorpcja w UV₂₅₄ nm i in.) w teście kinetycznym procesu MIEX[®]DOC, w funkcji dawki żywicy i czasu kontaktu

W wypadku wskaźników opisu jakościowego, w szczególności SUVA (ale również SCOA – Specific Color Absorbance), tendencja malejąca nie jest regułą, pomimo ściśle malejących zależności RWO oraz absorpcji w UV od czasu kontaktu [10,18]. W większości analizowanych dotychczas przypadków [18–20], wartość SUVA rośnie w zakresie krótkich czasów kontaktu, a następnie maleje (rys. 2).



Rys. 2. Typowy przebieg zmian wartości absorpcji właściwej w teście kinetycznym procesu MIEX[®]DOC

Jednak przebieg zależności zależy również od dawki żywicy oraz cech oczyszczanej wody [18]. Obserwowane dotychczas prawidłowości zmian wartości SUVA w testach kinetycznych, wykonanych z użyciem różnego pochodzenia wód naturalnych, nie były dość wyraźne do sformułowania wniosków. Spodziewano się, że obserwacje te będą bardziej klarowne po użyciu do badań wody o dużej zawartości naturalnych substancji organicznych, gdzie z racji dużych stężeń wszelkie zmiany są bardziej wyraźne, a wpływ niedokładności

pomiarów będzie zminimalizowany. W warunkach naturalnych źródłem takiej wody są np. torfowiska. Roztwór glebowy pochodzący z gleby torfowej, jako źródło naturalnych substancji organicznych, jest tym bardziej przydatny, że zawiera stosunkowo mało innych domieszek, a obecne w nim substancje humusowe są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Jego wadą w badaniach technologicznych jest natomiast małe pH, a tym samym nieznaczny – w stosunku do typowych warunków oczyszczania wody – stopień dysocjacji reszt kwasowych. W wypadku badań wymiany anionowej ma to kluczowe znaczenie, ponieważ organicznym substratem tego procesu są wyłącznie zdysocjowane formy kwasowe. Problem ten nie występuje wówczas, gdy woda torfowiskowa wykorzystywana jest jako źródło naturalnych substancji organicznych dodawanych do innej wody mającej naturalną zasadowość i zdolność buforową. Dodatek wody torfowiskowej w oczywisty sposób skutkuje wówczas zmniejszeniem zasadowości wody, ale już jej wpływ na zmniejszenie pH, przy odpowiednio dobranej dawce, może być nieznaczny. Możliwe jest zatem wprowadzenie istotnego ładunku naturalnych substancji organicznych z wody torfowiskowej bez istotnej zmiany pH roztworu, co oznacza zachowanie (zbliżonego do warunków eksploatacyjnych) stopnia dysocjacji kwasowych grup funkcyjnych substancji organicznych, typowego w przypadku roztworu, z którym woda ta jest mieszana.

Materiały i metody

Wodę do badań przygotowano na bazie zdechlorowanej wody wodociągowej pochodzącej z Zakładu Produkcji Wody Na Grobli we Wrocławiu, wzbogaconej w naturalne substancje organiczne zawarte w wodzie pobranej z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Woda wodociągowa cechowała się małą zawartością substancji organicznych, około 1 gC/m^3 . Jej zasadowość wynosiła $2,8 \text{ val/m}^3$, pH 7,75, a przewodność właściwa $528 \text{ }\mu\text{S/cm}$. Wodę z torfowiska cechowała z kolei duża zawartość substancji organicznych ($\text{OWO}=24,5 \text{ gC/m}^3$, $\text{RWO}=23,0 \text{ gC/m}^3$), przy niewielkim udziale domieszek mineralnych. Woda ta cechowała się ponadto pH około 4,6 oraz małą przewodnością właściwą ($50 \text{ }\mu\text{S/cm}$) i zasadowością ($0,1 \text{ val/m}^3$). Obie wody zmieszano w proporcjach 6 części wody torfowiskowej i 4 części wody wodociągowej, uzyskując roztwór o zawartości RWO wynoszącej $13,24 \text{ gC/m}^3$, zasadowości $0,3 \text{ val/m}^3$, przewodności właściwej $260 \text{ }\mu\text{S/cm}$ oraz pH równym 7,23, co zapewniło stopień dysocjacji zawartych w wodzie substancji humusowych, typowy w większości oczyszczanych wód powierzchniowych.

W badaniach wykorzystano typową procedurę naczyniowego testu kinetycznego [21], polegającą na kontakcie badanej wody z żywicą anionowymienną w określonych warunkach dawek żywicy i czasów kontaktu. Zastosowano dawki żywicy w zakresie $2+40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ (tab. 1) oraz czasy kontaktu 2 min, 4 min, 7 min, 10 min, 15 min, 25 min, 40 min i 60 min. Otrzymane wyniki opisano przy pomocy zależności zaproponowanej w pracy [22], odpowiadającej równaniu reakcji pierwszego rzędu w postaci:

$$c_e = c_\infty + c_u e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

w której:

c_e – pozostała zawartość substratu procesu, g/m^3

c_∞ – pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia, g/m^3

c_u – usunięta zawartość substratu, g/m^3

t – czas kontaktu, min

τ – stała czasowa usuwania substratu (czas po którym usunięto $(1-1/e)c_u$, czyli ok. 63% c_u), min

e – liczba Eulera ($e=2,718281\dots$)

przy czym całkowita zawartość substratu w badanej wodzie (c_0) jest określona zależnością:

$$c_0 = c_\infty + c_u \quad (2)$$

Powyższe zależności wykorzystano do opisu zmian absorbancji w nadfiolecie oraz zawartości RWO w teście kinetycznym, a mianowicie:

$$\text{UV}_e = \text{UV}_\infty + \text{UV}_u e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3)$$

$$\text{UV}_0 = \text{UV}_\infty + \text{UV}_u \quad (4)$$

UV_e – absorbancja w $\text{UV}_{254}^{\text{nm}}$ wody po kontakcie z żywicą anionowymienną

UV_∞ – pozostała absorbancja w $\text{UV}_{254}^{\text{nm}}$ przy nieskończeniu długim czasie kontaktu

UV_u – zmniejszenie wartości absorbancji $\text{UV}_{254}^{\text{nm}}$

UV_0 – absorbancja w $\text{UV}_{254}^{\text{nm}}$ wody surowej

$$\text{RWO}_e = \text{RWO}_\infty + \text{RWO}_u e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5)$$

$$\text{RWO}_0 = \text{RWO}_\infty + \text{RWO}_u \quad (6)$$

RWO_e – pozostały RWO, gC/m^3

RWO_∞ – pozostały RWO przy nieskończeniu długim czasie kontaktu, gC/m^3

RWO_u – usunięty RWO, gC/m^3

RWO_0 – zawartość RWO w wodzie surowej, gC/m^3

Otrzymane wartości tych wskaźników oraz podstawowe dane statystyczne zawarto w tabeli 1, a przebiegi zależności według równania (1) pokazano na rysunku 3.

Wartość absorbancji właściwej (SUVA) obliczono na bazie danych aproksymowanych równaniami (3) i (4) oraz (5) i (6), tzn.:

$$\text{SUVA}_e = \frac{\text{UV}_e}{\text{RWO}_e} = \frac{\text{UV}_\infty + \text{UV}_u e^{-\frac{t}{\tau}}}{\text{RWO}_\infty + \text{RWO}_u e^{-\frac{t}{\tau}}} \quad (7)$$

$$\text{SUVA}_0 = \frac{\text{UV}_0}{\text{RWO}_0} \quad (8)$$

SUVA_e – absorbancja właściwa wody po kontakcie z żywicą anionowymienną, m^2/gC

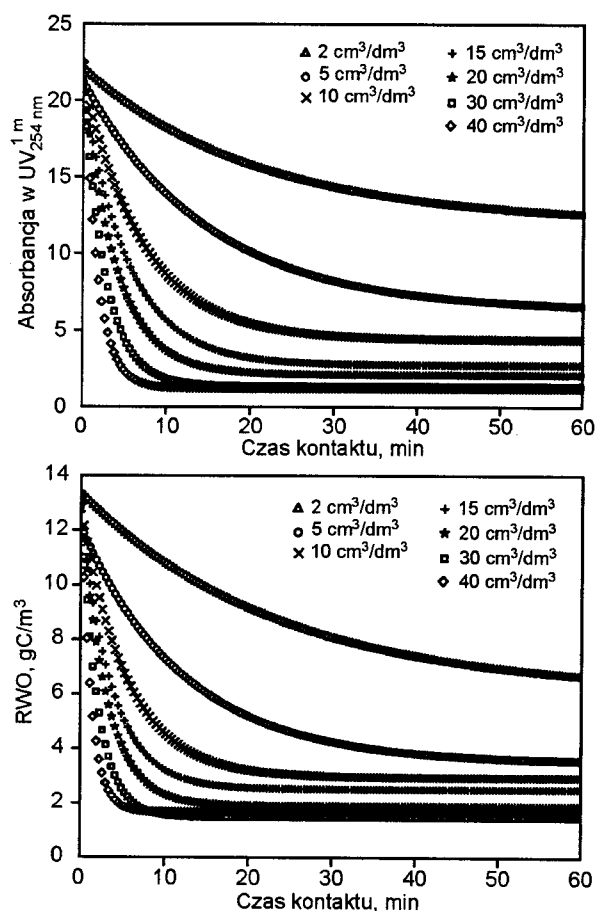
SUVA_0 – absorbancja właściwa wody surowej, m^2/gC

Przebiegi zmian wartości SUVA w teście kinetycznym pokazano na rysunku 6, a wartości charakterystycznych parametrów zebrano w tabeli 1.

Poza etapem preparowania wody do badań, na którym kontrolowano również wartości pH, zasadowości i przewodności właściwej wody, w czasie wykonywania testów kinetycznych analizowano także wartości wskaźników zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi, potrzebne do wyznaczenia absorbancji właściwej, tj. zawartość rozpuszczonego węgla organicznego oraz absorbancję w nadfiolecie przy $\lambda=254 \text{ nm}$. Wszystkie oznaczenia dotyczyły frakcji rozpuszczonej, co pociągało za sobą konieczność filtracji

Tabela 1. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych

Parametr jednostka	Dawka żywicy, cm ³ /dm ³						
	2	5	10	15	20	30	40
Absorbancja w nadfiolecie (UV ₂₅₄ =22,70)							
c ₀	22,08	21,21	21,32	20,54	20,98	21,11	22,50
c _∞	11,96	6,33	4,40	2,74	2,09	1,35	1,22
c _u	10,12	14,88	16,92	17,80	18,89	19,76	21,28
τ, min	20,38	14,52	7,19	5,50	4,06	2,69	1,70
r	0,99629	0,99320	0,99364	0,98353	0,98523	0,97013	0,98112
r ²	0,99259	0,98645	0,98731	0,96733	0,97067	0,94116	0,96259
Rozpuszczony węgiel organiczny (RWO ₀ =13,24 gC/m ³)							
c ₀ , gC/m ³	13,39	12,14	12,81	12,68	12,96	12,93	13,27
c _∞ , gC/m ³	6,12	3,50	2,95	2,52	1,89	1,47	1,68
c _u , gC/m ³	7,27	8,64	9,86	10,16	11,07	11,46	11,59
τ, min	22,94	12,30	5,57	3,77	3,11	2,07	1,26
r	0,99306	0,98491	0,99644	0,99089	0,98811	0,98443	0,99257
r ²	0,98616	0,97004	0,99290	0,98186	0,97636	0,96909	0,98519
Absorbancja właściwa w nadfiolecie (SUVA ₀ =1,71 m ² /gC)							
c ₀ , m ² /gC	1,65	1,75	1,66	1,62	1,62	1,63	1,70
c _{min} , m ² /gC	1,95	1,81	1,49	1,09	1,11	0,92	0,73
t(c _{min}), min	>60	>60	≥60	39,0	30,0	22,0	14,0
c _{maks} , m ² /gC	1,88	1,94	1,88	1,90	1,85	1,88	1,93
t(c _{maks}), min	>60	23,02	8,68	5,66	4,53	3,02	1,89

Rys. 3. Krzywe aproksymujące wyniki testu kinetycznego wody w odniesieniu do absorbancji w UV₂₅₄ oraz RWO

próbek wody przez filtr membranowy 0,45 μm. Do analiz wykorzystano analizator TOC-5050 (Shimadzu) oraz spektrofotometr UV-VIS 1240 (Shimadzu). Przy pomiarach absorbancji w UV korzystano z kuwet z kwarcu ES o długości drogi świetlnej 3 cm.

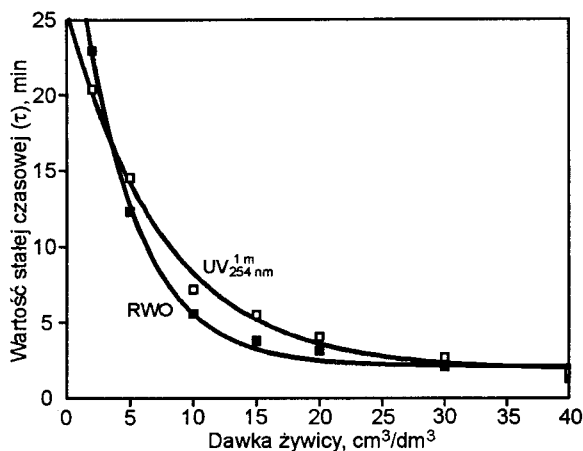
Dyskusja wyników

Podstawą analizy był wynik testu kinetycznego w postaci zmian zawartości RWO oraz wartości absorbancji w UV w funkcji dawki żywicy i czasu kontaktu (rys. 3). W obu wypadkach stwierdzono podobną zależność o charakterze malejącej funkcji wykładniczej. Istniały jednak pewne różnice w przebiegu zmian wartości obu wskaźników w teście kinetycznym.

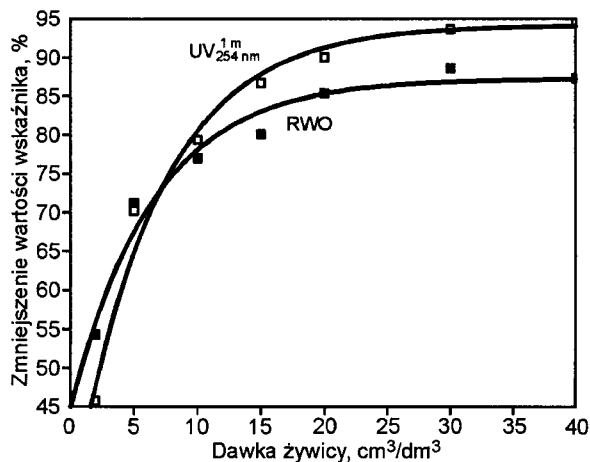
Po pierwsze, w przeważającym zakresie dawek (poza dawką najmniejszą) początkowa szybkość usuwania RWO była większa niż szybkość zmniejszania wartości absorbancji w nadfiolecie. Świadczą o tym wartości stałej czasowej (τ) [22], które były przeważnie mniejsze w wypadku RWO (tab. 1, rys. 4). Oznacza to, że wyrażona w % ta sama zmiana zawartości RWO następowała szybciej niż zmiana wartości absorbancji w UV.

Po drugie, poza przypadkiem dwóch najmniejszych dawek żywicy (przy których krzywe kinetyczne RWO i UV nie osiągały fazy stacjonarnej w czasie t≤60 min), ostateczne (t=60 min) zmniejszenie wartości absorbancji w nadfiolecie było proporcjonalnie większe niż zmniejszenie zawartości RWO (rys. 5).

Ponieważ zmiany zawartości RWO oraz wartości absorbancji w UV nie przebiegały z tą samą szybkością (zmiany wyrażone w % były również zróżnicowane), to zmiana wartości



Rys. 4. Porównanie zależności stałej czasowej (τ) zmniejszania wartości RWO oraz absorpcji w UV od dawki żywicy

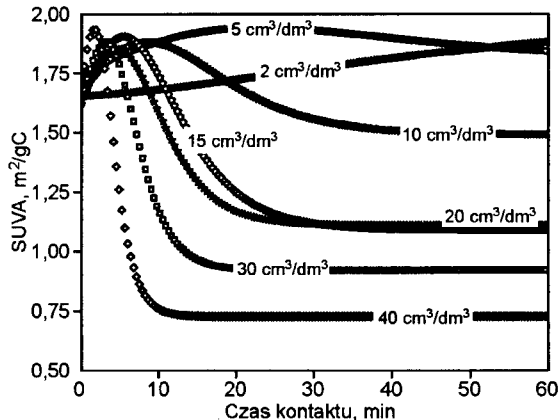


Rys. 5. Porównanie zmniejszenia wartości wskaźników RWO oraz absorpcji w UV w funkcji dawki żywicy

SUVA nie kształtowała się w postaci ściśle monotonicznej malejącej zależności od czasu kontaktu (rys. 6), jak to miało miejsce w wypadku absorpcji w nadfiolecie oraz RWO, których iloraz stanowi wartość SUVA.

Mimo że wyniki wcześniejszych badań [10,18–20] nie były w tym względzie jednoznaczne, to jednak wydaje się, że nawet te zmienne przebiegi są w pewnym stopniu uporządkowane. Zwiększenie wartości SUVA jest chwilowe, a czas kontaktu, który mu odpowiada wyraźnie zależy od dawki żywicy. W wypadku najmniejszej dawki ($2 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) wartość SUVA zwiększała się w czasie przekraczającym 60 min. Przy kolejnej dawce ($5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) wzrost ten został zatrzymany po 23 min, a następnie wartość SUVA malała i nie stabilizowała się nawet w chwili przekroczenia czasu kontaktu 60 min. Kolejne dawki żywicy cechowało dalsze skracanie czasu osiągnięcia wartości maksymalnej (tab. 1) oraz pojawienie się fazy stabilizacji wartości SUVA, która następowała po coraz krótszym czasie kontaktu (rys. 6). O ile przy najmniejszej dawce żywicy czas ten przekraczał 60 min, to przy dawce największej był już nieco krótszy od 2 min. Największe wartości SUVA (odpowiadające poszczególnym dawkom) różniły się nieznacznie ($1,85 \pm 1,94 \text{ m}^2/\text{gC}$) i były tylko o 9÷14% większe od wartości charakteryzującej wodę surową. Po osiągnięciu maksimum wartość SUVA malała (poza przypadkiem najmniejszej dawki, przy której faza wzrostu trwała ponad 60 min), a następnie ulegały stabilizacji (poza przypadkiem kolejnej z mniejszych dawek – $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, przy której wartości

malowały nadal w chwili przekroczenia czasu kontaktu 60 min). Czas osiągnięcia stabilizacji wartości SUVA zależał od dawki żywicy i wynosił od około 60 min przy dawce $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ do 14 min w wypadku największej z dawek ($40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Minimum wartości SUVA osiągnięte w fazie stabilizacji również zależało od dawki żywicy i mieściło się w granicach od $1,49 \text{ m}^2/\text{gC}$ (dawka $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) do $0,73 \text{ m}^2/\text{gC}$ (dawka $40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$), co odpowiadało zmniejszeniu wartości tego wskaźnika w stosunku do wody surowej o $13 \pm 57\%$. Tylko w wypadku dawek $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ otrzymano zbliżone wartości (tab. 1, rys. 6).



Rys. 6. Krzywe aproksymujące wyniki testu kinetycznego w odniesieniu do absorpcji właściwej

O zwiększeniu wartości SUVA w zakresie małych czasów kontaktu decydowało szybsze usuwanie RWO niż zmniejszanie wartości absorpcji w UV. O ostatecznym zmniejszeniu wartości SUVA zdecydował proporcjonalnie większy stopień obniżenia wartości absorpcji w nadfiolecie w stosunku do zawartości RWO. Są to dwie prawidłowości wyraźnie obserwowane w doświadczeniu wykonanym z wykorzystaniem wody wzbogaconej w naturalne substancje organiczne pochodzenia torfowego. We wcześniejszych badaniach wykorzystujących wody o istotnie mniejszych zawartościach substancji organicznych również zaobserwowano podobne tendencje [10,19]. Jednak o ile proporcjonalnie większy stopień zmniejszenia absorpcji w UV dotyczył wszystkich badanych próbek wody, to szybkość usuwania RWO bywała zarówno większa, jak i mniejsza od szybkości zmniejszania wartości absorpcji w UV.

Proces wymiany anionowej preferencyjnie usuwa substancje organiczne o dużej wartości SUVA i jest skuteczniejszy w usuwaniu RWO z wód o dużej wartości SUVA [13–17]. Jednak wyniki uzyskane w omawianym doświadczeniu i sygnalizowane we wcześniejszych badaniach wskazują na to, że w zakresie nieznacznych czasów kontaktu lub małych dawek żywicy usuwanie substancji organicznych o mniejszej od przeciętnej (w danej wodzie) absorpcji właściwej może przebiegać szybciej niż w wypadku substancji o zwiększonej wartości SUVA. Może to wynikać z konkurencyjnego działania innej preferencji procesu, zgodnie z którą chętniej usuwane są mniejsze jony o większym ładunku, a wielkość cząsteczki ma dominujące znaczenie [23]. Duże wartości SUVA związane są natomiast z substancjami wielkocząsteczkowymi [24–26].

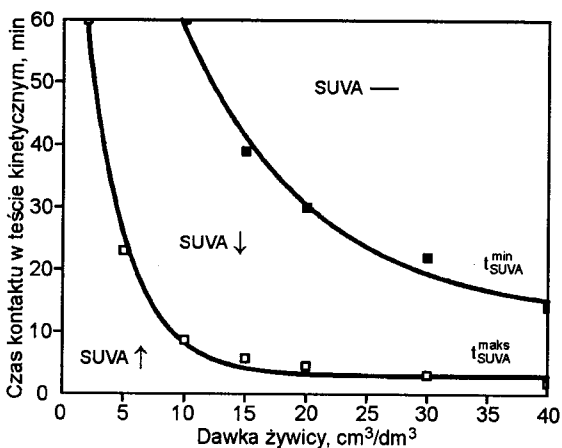
W teście kinetycznym analizie poddaje się dwa z trzech głównych parametrów procesu magnetycznej wymiany anionowej – dawkę żywicy i czas kontaktu [27]. Ustalono, że badana w teście kinetycznym ilościowa skuteczność procesu zależy od wartości iloczynu tych dwóch parametrów [28].

Zaobserwowana zależność pozwoliła na zdefiniowanie zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC, który obejmuje powiązane ze sobą wartości dawki żywicy i czasu kontaktu pozwalające na racjonalne stosowanie metody [28]. Przedstawiona powyżej analiza wskazuje, że podobny związek między dawką żywicy a czasem kontaktu istnieje również w wypadku analizy zmian wskaźnika opisującego jakościowo zwarte w oczyszczanej wodzie substancje organiczne, jakim jest SUVA. Zależność wartości SUVA od dawki żywicy i czasu kontaktu charakteryzowana jest dwoma istotnymi wyznacznikami:

- wartością maksymalną oraz czasem kontaktu związanym z jej osiągnięciem,
- wartością minimalną (faza stabilizacji) oraz czasem kontaktu związanym z jej osiągnięciem (równoważnym z czasem stabilizacji wartości).

Z technologicznego punktu widzenia czas kontaktu jest istotniejszy od wartości SUVA, bo określa konieczną pojemność urządzeń. Sama wartość SUVA, minimalna lub maksymalna, pozostaje tylko skrajnym efektem procesu wynikającym z dawki i czasu kontaktu.

Opisanie prawidłowości układu krzywych kinetycznych SUVA (rys. 6) pozwalają na zestawienie zależności czasu kontaktu związanego z osiągnięciem wartości maksymalnej (t_{SUVA}^{maks}) oraz czasu kontaktu związanego z osiągnięciem wartości minimalnej (t_{SUVA}^{min}) od dawki żywicy (rys. 7). Co istotne, obie zależności mają charakter ciągły. Współrzędne punktów (dawka, czas) znajdujące się poniżej krzywej (t_{SUVA}^{maks}) wskazują wartości parametrów kinetyki procesu, przy których SUVA ma tendencję rosnącą. Na krzywej t_{SUVA}^{maks} leżą punkty charakteryzujące osiągnięcie największej wartości SUVA. Obszar pomiędzy krzywymi t_{SUVA}^{maks} i t_{SUVA}^{min} charakteryzuje malejące wartości SUVA, a krzywa t_{SUVA}^{min} i obszar powyżej niej opisują stabilizację wartości SUVA na poziomie najniższej wartości jaka jest możliwa przy danej dawce.

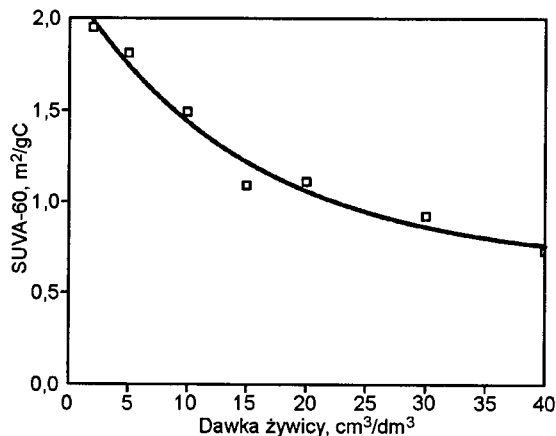


Rys. 7. Zakresy zmienności absorpcji właściwej

Ważne z technologicznego punktu widzenia skrócenie czasu osiągania wartości maksymalnej SUVA następowało w przedziale dawek do $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, a większe dawki nie dały istotnej poprawy w tym zakresie (rys. 7). Skrócenie czasu osiągania fazy stabilizacji postępowało bardziej równomiernie i następowało również w zakresie wysokich dawek, co oznacza, że zwiększenie dawki powyżej $40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ może zmniejszyć wartość t_{SUVA}^{min} . Zwiększenie dawki żywicy zawężyło również przedział czasu kontaktu, w którym wartość SUVA zmieniała się od wartości maksymalnej do minimalnej. W wypadku dawki wynoszącej $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ wymagało to

33,3 min przy zmianie SUVA o $0,91 \text{ m}^2/\text{gC}$, a przy najwyższej stosowanej dawce ($40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) już tylko 12,1 min, przy zmianie SUVA o $1,2 \text{ m}^2/\text{gC}$ (tab. 1, rys. 7). Większa dawka żywicy oznaczała zatem większy stopień zmniejszenia wartości SUVA w krótszym czasie.

Uzyskane wyniki sugerują, że wartość maksimum krzywych kinetycznych SUVA nie zależy od dawki żywicy, choć zależy od niej czas kontaktu, po którym to maksimum jest osiągane. Inaczej jest w wypadku minimalnej wartości SUVA. W wynikach doświadczenia widać wyraźny spadek końcowej wartości SUVA wraz z rosnącą dawką żywicy (rys. 8). Zależność wartości SUVA w fazie stabilizacji od dawki żywicy ma z pewnością również swoją fazę stabilizacji, która jednak wykracza poza największą dawkę stosowaną w doświadczeniu ($40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$).



Rys. 8. Wartości SUVA po czasie kontaktu 60 min

Przedziały zmienności SUVA (rys. 7) wraz z zależnością pokazaną na rysunku 8 mogą stanowić istotne uzupełnienie danych wykorzystywanych przy doborze parametrów kinetyki procesu opartym na zakresach stosowalności opisanych w ujęciu ilościowym [28,29]. Możliwe jest tu wskazanie wartości współzależnych parametrów kinetyki, które nie powinny być stosowane z uwagi na niekorzystne zmiany absorpcji właściwej ($SUVA \uparrow$) lub też z uwagi na brak możliwości poprawy ($SUVA \downarrow$), a także wartości zalecane ($SUVA \downarrow$), z których najkorzystniejsze leżą na krzywej t_{SUVA}^{min} .

Podsumowanie

Omówione obserwacje nie miałyby zapewne większego znaczenia praktycznego, gdyby systemy MIEX[®]DOC były eksploatowane z wykorzystaniem dużych dawek żywicy. Analizując zależności na rysunkach 3 i 6 łatwo zauważyć, że po zastosowaniu odpowiednio dużej dawki żywicy pełne usunięcie RWO można osiągnąć w czasie kilku minut. W tym samym czasie wartość SUVA również maleje (pomimo początkowego wzrostu) i nie ma istotnego znaczenia, że mogłaby być potencjalnie jeszcze mniejsza w chwili gdy w wodzie pozostało już niewiele substratów, a ich usunięcie wymaga znacznego wydłużenia czasu kontaktu.

Wyniki otrzymane przy małych dawkach żywicy lub krótkich czasach kontaktu są często traktowane jako mało reprezentatywne. Jednak warto mieć na uwadze fakt, że w praktyce proces jest eksploatowany przy krotnościach wymiany istotnie większych od 100 (wartość typowa w teście kinetycznym), a dawka równoważna odpowiada wówczas małym dawkom z testu kinetycznego [15]. W tradycyjnych rozwiązaniach

procesu dawka równoważna jest z reguły mniejsza od $3 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ [15], przy czasie kontaktu od kilkunastu do kilkadziesiąt minut. W systemach wysokosprawnych może być potencjalnie około dziesięciokrotnie większa, ale czas kontaktu jest wówczas skracany nawet do kilku minut. Jak wykazano w badaniach, wartości parametrów procesu znajdują się wówczas w obszarze wrażliwym na zmiany wartości SUVA i warto mieć świadomość skali tej wrażliwości. Warto też dodać, że samo pojęcie dawki równoważnej wywodzi się z ilościowej (w ujęciu gramorównoważnikowym) analizy procesu. Analogicznie można zdefiniować dawkę równoważną w ujęciu jakościowym (np. na bazie wskaźnika SUVA). Dawki te nie muszą być sobie równe. Dzięki dawce równoważnej możliwe jest odniesienie wyników testu kinetycznego do pracy układu przepływowego [15]. Nie wiadomo, czy podobne odniesienie będzie możliwe w wypadku dawki równoważnej określonej w ujęciu jakościowym.

Pracę sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na realizację badań statutowych w ramach projektów Wydziału Inżynierii Środowiska PWr nr 34-256-8 oraz 34-269-8.

LITERATURA

1. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA, A. KARPIŃSKA, A. BIŁYK: Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska*, 2006, vol. 28, nr 4, ss. 11–16.
2. T. KARANFIL, M.A. SCHLAUTMAN, I. ERDOGAN: Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination. *Journal AWWA*, 2002, Vol. 94, No. 12, pp. 68–80.
3. M. KITIS, T. KARANFIL, J.E. KILDUFF, A. WINGTON: The reactivity of natural organic matter to disinfection by-products formation and its relation to specific ultraviolet absorbance. *Water Science and Technology*, 2001, Vol. 43, No 2, pp. 9–16.
4. C.-N. CHANG, Y.-S. MA, G.-C. FANG, F.-F. ZING: Characterization and isolation of natural organic matter from a eutrophic reservoir. *Journal Water SRT-Aqua*, 2000, Vol. 49, No 5, pp. 269–280.
5. J.P. CROUE, J.F. DEBROUX, G.L. AMY, G.R. AIKEN, J.A. LEENHEER: Formation and Control of DBPs in Drinking Water, Natural Organic Matter: Structural Characteristics and Reactive Properties. AWWA, P.C. Singer [Ed.], Denver 1999, pp. 65–93.
6. B.K. BEZBARUA, D.A. RECKHOW: Modeling Ozone Consumption NOM. *Proc. Ann. Conf.*, Atlanta 1997.
7. N. ATEs, M. KITIS, U. YETIS: Formation of chlorination by-products in waters with low SUVA-correlations with SUVA and differential UV spectroscopy. *Water Research*, 2007, Vol. 41, No. 18, pp. 4139–4148.
8. National Primary Drinking Water Regulations: Disinfectants and Disinfection By-Products. Final Rule. *Fed. Reg.*, 63:241:69390, U.S. EPA, Dec. 16, 1998.
9. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Usuwanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany jonowej, koagulacji i adsorpcji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2006, tom 9, nr 2, ss. 185–195.
10. M. MOŁCZAN: Wpływ procesu wymiany anionowej na zmianę jakości wody charakteryzowanej wartościami absorbancji właściwej (SUVA) i barwy właściwej (SCOA). *Ochrona Środowiska*, 2007, vol. 29, nr 2, ss. 13–19.
11. M. KITIS, I. HARMAN, N.O. YIGIT, M. BEYHAN, H. NGUYEN, B. ADAMS: The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX[®]). *Reactive & Functional Polymers*, 2007, Vol. 67, No 12, pp. 1495–1504.
12. M. DRIKAS, C.W.K. CHOW, D. COOK: The impact of recalcitrant organic character on disinfection stability, trihalomethane formation and bacterial regrowth: An evaluation of magnetic ion exchange resin (MIEX[®]) and alum coagulation. *J. Water SRT-AQUA*, 2003, Vol. 52, No 7, pp. 475–487.
13. P.C. SINGER, K. BILYK: Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Research*, 2002, Vol. 36, No 16, pp. 4009–4022.
14. T.H. BOYER, P.C. SINGER: Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors. *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 7, pp. 1265–1276.
15. T.H. BOYER, P.C. SINGER: A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions. *Water Research*, 2006, Vol. 40, No. 15, pp. 2865–2876.
16. G.C. BUDD, B. LONG, J.C. EDWARDS, P.C. SINGER, M. MEISCH: Evaluation of MIEX[®] process impacts on different source waters. Report No. 91067F. American Water Works Association Research Foundation, Denver 2005.
17. A.C. FONSECA, J. KENNON, S. BOOTH, B. LABISI, J. MEYERHOFER, P. WHITE: Testing bromide and DBP precursors removal in California State Project Water using a magnetized ion exchange resin. *Proceedings American Water Works Association Annual Conference*, San Francisco 2005.
18. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, W. ADAMSKI, A. KARPIŃSKA, R. KŁOSOWSKI, M. KOZŁOWSKI, M. SŁOWIKOWSKI: Usuwanie związków organicznych z roztworów wodnych w procesie wymiany anionowej. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Raport nr SPR-30, Wrocław 2007 (praca niepublikowana).
19. A. KARPIŃSKA: Obecność anionowych form substancji organicznych w wodzie uzdatnianej dla Wrocławia i możliwości ich usuwania. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław 2006 (praca niepublikowana).
20. R. KŁOSOWSKI: Wpływ zmian zawartości substancji organicznych na parametry procesu MIEX[®]DOC. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław 2007 (praca niepublikowana).
21. 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, vol. 27, nr 2, ss. 3–7.
22. M. MOŁCZAN: Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2007, vol. 29, nr 1, ss. 45–48.
23. J-P. CROUE, D. VIOLLEAU, C. BODAIRE, B. LEGUBE: Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Sci. Technol.*, 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 207–214.
24. M.C. WHITE, J.D. THOMPSON, G.W. HARRINGTON, P.C. SINGER: Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance. *Journal AWWA*, 1997, Vol. 89, No. 5, pp. 64–77.
25. J.K. EDZWALD, J.E. VAN BENSCHOTEN: *Chemical Water and Wastewater Treatment, Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter*. Springer-Verlag, Berlin 1990.

26. J.K. EDZWALD, J.E. TOBIASON: Enhanced coagulation: U.S. requirements and a broader view. *Water Science and Technology*, 1999, Vol. 40, No 9, pp. 63–70.
27. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, vol. 27, nr 4, ss. 19–26.
28. M. MOŁCZAN: Wpływ dawki żywicy i czasu kontaktu na usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2006, vol. 28, nr 3, ss. 35–38.
29. M. MOŁCZAN, A. KARPIŃSKA: Wpływ układu oczyszczania wody na zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2007, vol. 29, nr 1, ss. 11–17.

Mołczan, M. Variability Range of Specific UV Absorbance (SUVA) in the Kinetic Test of Water Treatment by Magnetic Anion Exchange. *Ochrona Środowiska* 2008, Vol. 30, No. 2, pp. 49–55.

Abstract: Water treatment involving magnetic anion exchange brings about a reduction in the content of organic substances, which is concomitant with a decrease in the Specific UV Absorbance (SUVA) value. In the kinetic test (which is a fundamental method for the examination of the process), both dissolved organic carbon (DOC) content and UV₂₅₄ absorbance decrease as the time of contact between the anion-exchange resin and the water being treated increases. Over the same range of contact time, the value of SUVA (UV/DOC) shows an upward trend followed by a downward one. It has been demonstrated that the increase in the SUVA value over the range of low contact time results from the fact that DOC removal proceeds faster than the decrease in UV₂₅₄ absorbance. The final decrease in the

SUVA value results from the decrease in UV₂₅₄ absorbance, which is proportionally greater than that in the DOC content. The change in the SUVA value is a function of the resin dose and contact time, and the growth phase terminates the sooner, the greater is the resin dose (with doses exceeding 10 cm³/dm³, this change is insignificant). The time of stabilization of the minimal SUVA value also decreases with the increase in the resin dose. The increase in the resin dose also results in the decrease of the final SUVA value and in the shortening of the time required for achieving this. The variability intervals for the SUVA values determined in this study can be regarded as complementary to the data made use of when choosing the kinetic parameters for the MIEX[®]DOC process on the basis of the range of applicability described by quantity parameters.

Keywords: Organics removal, ion exchange, MIEX[®] resin, DOC, UV absorbance, SUVA, kinetic test.