



Regeneracja żywic polimerowych stosowanych do frakcjonowania naturalnych substancji organicznych

*Agnieszka Urbanowska, Małgorzata Kabsch-Korbutowicz
Politechnika Wroclawska*

1. Wstęp

Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody (ang. *natural organic matter* – NOM) jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody, m. in. ze względu na konieczność zmniejszenia ryzyka powstawania podczas chlorowania ubocznych produktów dezynfekcji [6, 11, 13]. Obniżenie zawartości tych związków do wymaganego poziomu wiąże się z koniecznością prowadzenia szczegółowych badań nad nimi i opracowywaniem nowych, efektywnych technik ich usuwania. Naturalne substancje organiczne stanowią niejednorodną mieszaninę składników o bardzo zróżnicowanych właściwościach. Można je podzielić na 3 frakcje: hydrofobową, hydrofilową oraz transfilową [16]. Określenie wielkości i masy cząsteczkowej substancji organicznych jest niezwykle skomplikowane, co wynika ze złożoności składu chemicznego i rozbudowanej struktury przestrzennej cząstek tych substancji. Chemiczna struktura naturalnych związków organicznych do tej pory nie została jeszcze dokładnie określona [10].

Ze względu na złożoność naturalnych substancji organicznych, istotnym zagadnieniem jest rozdzielenie tych składników na poszczególne frakcje, które następnie można poddać szczegółowym analizom. Rozdziału NOM można dokonać zarówno metodami chemicznymi (strącanie, ekstrakcja, chromatografia adsorpcyjna) jak i fizycznymi (elektroforeza, filtracja membranowa, chromatografia wykluczająca SEC, ultrawierowanie) [2]. Obecnie powszechnie stosowaną metodą rozdziału związ-

ków organicznych jest metoda opracowana przez Leenheera i Huffmana [8] oraz Malcolma i MacCarthyego [9], wykorzystująca zjawisko adsorpcji poszczególnych frakcji NOM na niejonowych makroporowatych żywicach syntetycznych. Poprzez korektę odczynu wody wpływa się na rozpuszczalność lub hydrofobowość poszczególnych frakcji NOM, co pozwala na preferencyjną ich adsorpcję na żywicach polimerowych o różnych właściwościach. Metoda ta była wielokrotnie modyfikowana przez szereg badaczy. Obecnie najczęściej stosuje się procedurę opracowaną przez Chow i in. [3], wykorzystującą żywice typu XAD. W procedurze tej wykorzystuje się zjawisko adsorpcji fizycznej (siły van der Waallsa, oddziaływania dipolowe) oraz chemicznej (poprzez wiązania jonowe) poszczególnych frakcji NOM na odpowiednich materiałach sorpcyjnych. Zazwyczaj do tego celu stosuje się adsorbenty polimerowe Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 oraz silnie zasadową żywicę anionowymienią Amberlite IRA-958 lub inne o analogicznych właściwościach. Ich zastosowanie do izolacji naturalnych substancji organicznych było także przedmiotem badań polskich naukowców [5, 12].

Użycie makroporowatych sorbentów DAX-8 i XAD-4 pozwala rozseparować NOM na frakcje hydrofobową i hydrofilową, zaś użycie w dalszym etapie żywicy anionowymiennej pozwala dokonać dalszego rozdziału na składniki o charakterze kwasowym, zasadowym i obojętnym.

Dzięki zastosowaniu tego typu żywic można frakcjonować NOM na 4 grupy substancji [3]:

- kwasy silnie hydrofobowe (ang. *very hydrophobic acids*, VHA) – adsorbowane przez żywicę DAX-8,
- kwasy słabo hydrofobowe (ang. *slightly hydrophobic acids*, SHA) – adsorbowane przez żywicę XAD-4,
- substancje hydrofilowe obdarzone ładunkiem (ang. *hydrophilic charged*, CHA) – wiązane przez żywicę IRA-958,
- substancje hydrofilowe obojętne (ang. *hydrophilic neutral*, NEU) – niesorbowane przez żadną z użytych żywic.

Stosowana procedura frakcjonowania polega na przepuszczaniu próbki wody przez szeregowo połączone kolumny wypełnione różnymi żywicami (rys. 1) [15]. Frakcja VHA adsorbowana jest przez żywicę DAX-8, frakcja SHA – przez żywicę XAD-4, frakcja CHA – przez żywicę

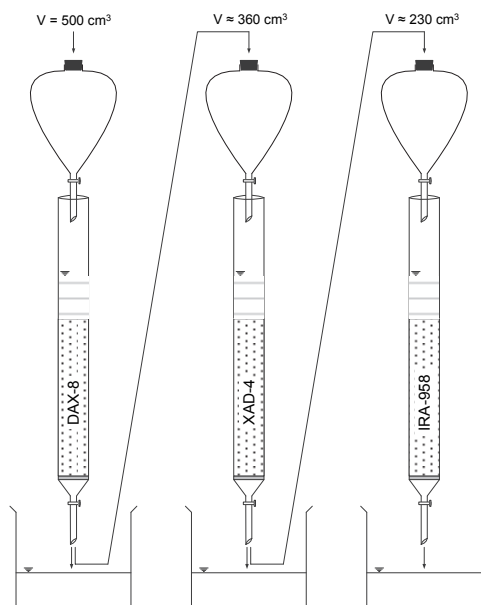
IRA-958, zaś frakcja NEU nie jest sorbowana przez żadną z użytych żywic. Próbkę wody o objętości 500 cm^3 , po filtracji przez membranę o średnicy porów $0,45 \mu\text{m}$ i zakwaszeniu przy użyciu HCl do pH 2, należy przepuszczać przez kolumnę wypełnioną żywicą DAX-8. 30 cm^3 przesączu jest odrzucane, a kolejne 100 cm^3 próby pobierane w celu oznaczenia stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Pozostała ilość wody przepuszczana jest przez kolumnę z żywicą XAD-4. Analogicznie jak wcześniej, 30 cm^3 przesączu jest odrzucane i następnie 100 cm^3 filtratu jest pobierane w celu oznaczenia stężenia RWO. Do przesączu z kolumny zawierającej żywicę XAD-4, przed filtracją przez złożę zawierające żywicę IRA-958, dodawany jest roztwór NaOH, w celu podniesienia wartości odczynu do pH 8. 30 cm^3 filtratu z trzeciej kolumny jest odrzucane i następnie pobierana jest próba w celu oznaczenia stężenia RWO. Zawartość poszczególnych frakcji NOM wyznacza się z zależności:

$$\text{VHA} = \text{RWO}_{\text{surowe}} - \text{RWO}_{\text{filtrat DAX-8}} \quad (1)$$

$$\text{SHA} = \text{RWO}_{\text{filtrat DAX-8}} - \text{RWO}_{\text{filtrat XAD-4}} \quad (2)$$

$$\text{CHA} = \text{RWO}_{\text{filtrat XAD-4}} - \text{RWO}_{\text{filtrat IRA-985}} \quad (3)$$

$$\text{NEU} = \text{RWO}_{\text{filtrat IRA-985}} \quad (4)$$



Rys. 1. Schemat układu do frakcjonowania NOM

Fig. 1. NOM fractionation set-up

Z punktu widzenia wiarygodności uzyskanych efektów frakcjonowania na sorbentach bardzo istotnym zagadnieniem jest także skuteczność ich regeneracji przed kolejnym użyciem. Regenerację żywic, mające na celu zdesorbowanie zatrzymanych cząsteczek NOM, jedynie przy użyciu 0,1 n NaOH nie gwarantuje 100% regeneracji, gdyż neutralne hydrofobowe makrocząsteczki, niezależnie od odczynu, pozostają niepolarne i nie będą wymywane. Uważa się, że przywrócenie pierwotnej zdolności sorpcyjnej żywic możliwe jest jedynie poprzez ekstrakcję metodą Soxhleta [7]. Problematykę regeneracji niejonowych sorbentów opisali m.in. Anielak i wsp. [1].

Wobec powyższych ograniczeń należy stwierdzić, że o przydatności stosowanych żywic do przeprowadzenia procedury frakcjonowania NOM decyduje także możliwy do osiągnięcia stopień ich regeneracji [4]. W związku z tym przeprowadzono badania mające na celu ocenę skuteczności regeneracji żywic typu Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 oraz Amberlite IRA-958 oraz porównanie uzyskanych skuteczności pod kątem sposobu prowadzenia procesu regeneracji.

2. Materiały i metody badawcze

Do przeprowadzenia badań nad regeneracją żywic wykorzystywanych do frakcjonowania naturalnych substancji organicznych użyto 3 różnych sorbentów: Supelite DAX-8 (Supelco), Amberlite XAD-4 oraz Amberlite IRA-958 (Rohm&Haas). W tabelach 1 i 2 przedstawiono podaną przez producentów charakterystykę zastosowanych w badaniach żywic.

Tabela 1. Charakterystyka żywic Amberlite [17, 18]

Table 1. Properties of Amberlite polymeric resins [17, 18]

| Nazwa żywicy | Amberlite XAD-4 | Amberlite IRA-958 |
|--|--|--|
| Postać fizyczna | białe, półprzezroczyste ziarna | białe, nieprzezroczyste, sferyczne ziarna |
| Typ | makroporowata, polistyrenowa, niepolarna | makroporowata, poliakrylowa, silnie zasadowa |
| Higroskopijność, % | 54–60 | 66–72 |
| Rozmiar cząstek, μm | 490–690 | 630–850 |
| Porowatość, cm^3/cm^3 | $\geq 0,5$ | $\geq 0,5$ |
| Powierzchnia właściwa, m^2/g | 725 | brak danych |

Tabela 2. Charakterystyka adsorbentu polimerowego Supelite DAX-8 [19]
Table 2. Properties of Supelite DAX-8 polymeric adsorbent [19]

| Nazwa żywicy | Supelite DAX-8 |
|--|--------------------------------|
| Postać fizyczna | białe, półprzezroczyste ziarna |
| Typ | makroporowata, poliakrylowa |
| Średni rozmiar porów, nm | 22,5 |
| Przybliżona objętość porów, cm ³ /g | 0,79 |
| Powierzchnia właściwa, m ² /g | 160 |

Procedura frakcjonowania NOM realizowana była w 3 szklanych kolumnach laboratoryjnych o wysokości 20 cm i średnicy wewnętrznej 13 mm, zawierających po 15 cm³ odpowiedniej żywicy. Zakres przeprowadzonych badań obejmował przygotowanie żywicy do pracy poprzez regenerację wstępną, wysycanie złoża sorpcyjnego naturalnymi substancjami organicznymi oraz właściwą regenerację złoża.

Procedura przygotowania adsorbentów polimerowych Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 oraz Amberlite IRA-958 obejmowała wstępne oczyszczanie świeżych żywic, polegające na mieszanii przez godzinę z metanolem klasy HPLC, następnie przez godzinę z acetonitrylem oraz w końcowym etapie przez taki sam czas z wodą redestylowaną [3]. Najdrobniejsze ziarna żywic usuwano przez dekantację.

Do wysycenia żywic wykorzystano wodę z Odry oraz roztwór modelowy powstały po zmieszaniu wody wodociągowej (po dechloracji – barbotaż powietrzem) i wody zawierającej naturalne substancje organiczne, którą pobrano ze strumienia wypływającego z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Zawartość związków organicznych we wszystkich roztworach określono poprzez pomiar intensywności barwy (absorbancja przy długości fali 350 nm), absorbancji UV przy długości fali 254 nm oraz stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Pomiary spektrofotometryczne wykonano przy użyciu spektrofotometru HITACHI U-1900, zaś stężenie RWO oznaczano przy użyciu analizatora HACH IL550 TOC-TN. Temperatura wszystkich roztworów badawczych wynosiła 20°C. Charakterystykę badanych roztworów zawierających NOM przedstawiono w tabeli 3.

Każdą z badanych żywic wysycano 3-krotnie: świeżą, po jednokrotnej regeneracji i po dwukrotnej regeneracji. Podczas wysycania mierzone barwę, absorbancję UV przy długości fali 254 nm i stężenie RWO,

sporządzając na podstawie wyników izoplany. Procedura wysycania żywic trwała aż do momentu stwierdzenia w odcieku takich samych parametrów jakościowych jak w roztworze zasilającym.

Tabela 3. Właściwości badanych roztworów

Table 3. Properties of examined solutions

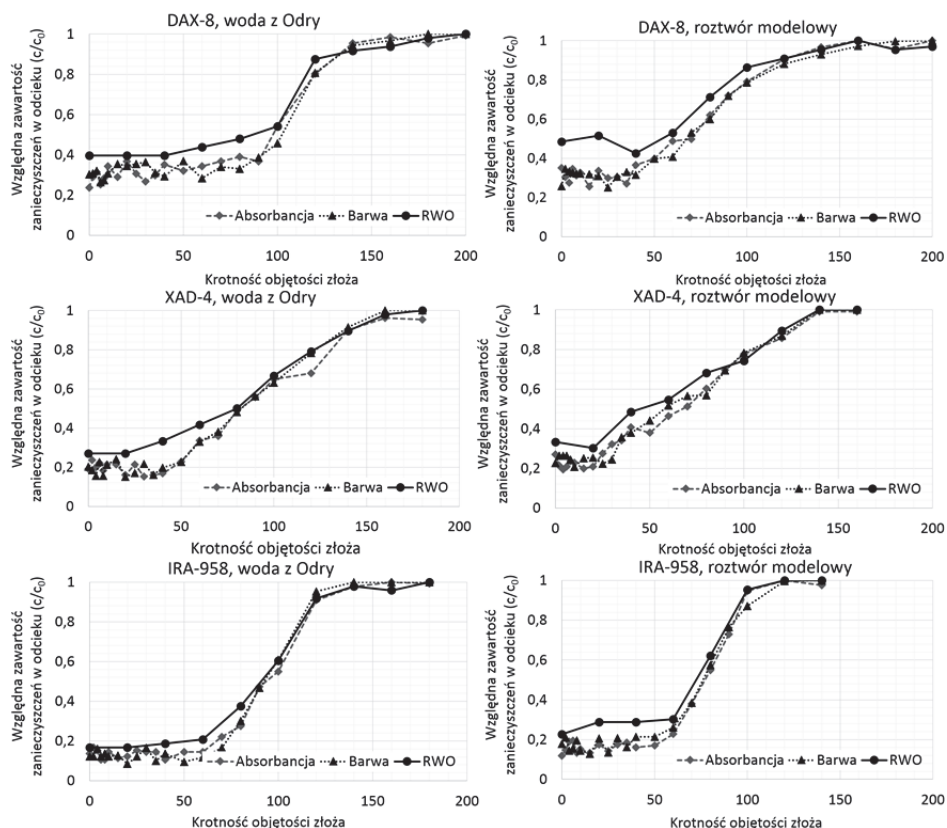
| Typ roztworu | Absorbancja UV, cm^{-1} | Barwa, g Pt/m^3 | RWO ₃ , g C/m^3 | Przewodność, $\mu\text{S/cm}$ |
|------------------|----------------------------------|--------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Woda z Odry | 0,131 | 21,2 | 4,8 | 1540 |
| Roztwór modelowy | 0,211 | 32,7 | 6,6 | 645 |

Proces regeneracji żywic typu Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 oraz Amberlite IRA-958 prowadzono w układzie przepływowym dwoma metodami. Pierwsza z nich była zgodna z procedurą przygotowania żywic opracowaną przez Chow i in. [3] i polegała na mieszaniu żywicy z metanolem klasy HPLC, następnie acetonitrylem i wodą destylowaną, każde przez 1 h. Na zakończenie usuwano najdrobniejsze ziarna żywicy przez dekantację. Natomiast w drugiej metodzie, podczas regeneracji żywice były przemywane kolejno: wodą redestylowaną, 0,1 n NaOH, 0,1 n HCl, 0,1 n NaOH. Reagenty te użyto w celu desorpcji z żywic kwasów organicznych (NaOH) i związków organicznych hydrofobowych o charakterze zasadowym (HCl) oraz ponownie wodą redestylowaną aby wypłukać pozostałości NaOH przed dalszą regeneracją. Ten etap regeneracji zbliżony był do procedury użytej przez Smith'a i Alqabany [14]. Następnym etapem było przemywanie żywic kolejno: metanolem, acetonitrylem, ponownie metanolem w celu wymycia substancji organicznych obojętnych hydrofobowych, a na zakończenie wodą redestylowaną aby pozbyć się resztek zastosowanych wcześniej reagentów. Doboru roztworów wykorzystanych w drugiej metodzie dokonano w oparciu o zalecenia producentów żywic oraz charakter związków obecnych w roztworach badawczych. Strumień przepływu czynników regenerujących przez złożę wynosił $6 \text{ cm}^3/\text{min}$ (tj. 0,4 objętości złoża na minutę) przez taki sam czas dla każdego z roztworów regenerujących, przy czym sprawdzono 4 różne czasy: 1 h (metoda 1 h), 2 h (metoda 2 h), 3 h (metoda 3 h) i 4 h (metoda 4 h).

Skuteczność procesu regeneracji określono na podstawie porównania izoplan otrzymanych podczas wysycania z izoplaną wyznaczoną dla świeżej żywicy.

3. Wyniki i ich omówienie

Wstępne badania, mające na celu określenie przebiegu procesu sorpcji w warunkach przepływowych, przedstawiono na rysunku 2. Wykonane badania wykazały, że w każdym przypadku w początkowych minutach prowadzenia procesu wartości intensywności barwy, absorbancji UV i stężenia RWO w odcieku utrzymywały się na stałym poziomie, następnie rosły aż do osiągnięcia wartości takich jak w wodzie surowej. Ważnym jest fakt, że żadna z żywic nie sorbowała zanieczyszczeń w 100%. Ponadto, dla wszystkich testowanych żywic oraz dla obu badanych roztworów zaobserwowano, że frakcje NOM, odpowiedzialne za barwę i absorbancję UV były w równym stopniu zatrzymywane przez żywice, natomiast stopień zmniejszenia zawartości rozpuszczonego węgla organicznego był zauważalnie mniejszy. Przykładowo, dla wody z Odry, odpowiednio dla świeżych żywic DAX-8, XAD-4 i IRA-958 uzyskano w pierwszych minutach procesu obniżenie barwy o 69%, 81%, 88%, absorbancji o 70%, 80%, 87% i stężenia RWO o 58%, 72%, 80%. W trakcie przepuszczania pierwszych 40 objętości złoża (600 cm^3) stężenie RWO po każdej z kolumn było stabilne co pozwoliło określić ilość substancji organicznych zatrzymywanych przez każdą z żywic: DAX-8 była odpowiedzialna za obniżenie RWO o 58%, XAD-4 o 15%, IRA-958 o 9%, zaś pozostałe 20% RWO nie zostało zasorbowane przez żadną z żywic. Natomiast dla roztworu modelowego, obniżenie wskaźników po kolejnych kolumnach adsorbentów polimerowych (DAX-8, XAD-4, IRA-958) wynosiło: 74%, 77%, 82% (barwa), 65%, 73%, 88% (absorbancja) oraz 52%, 67%, 77% (RWO). Z pierwszych 600 cm^3 roztworu modelowego, żywica DAX-8 usunęła 55% RWO, XAD-4: 8%, IRA-958: 10%. Pozostałe 26% RWO nie adsorbowała żadna żywica. Całkowitą pojemność sorpcyjną określono z różnicy pomiędzy ilością naturalnych substancji organicznych w wodzie surowej (mierzonej jako rozpuszczony węgiel organiczny), a ilością tych związków nie zasorbowanych przez żywicę (tabela 4). Badania nie wykazały znaczącego wpływu typu roztworu na tak obliczoną pojemność sorpcyjną żywic.



Rys. 2. Izoplany sorpcji naturalnych substancji organicznych na żywicach typu DAX-8, XAD-4 i IRA-958 (świeże żywice, c – zawartość zanieczyszczeń w odcieku, c_0 – zawartość zanieczyszczeń w roztworze badawczym)

Fig. 2. Breakthrough curves of natural organic matter adsorption using DAX-8, XAD-4 and IRA-958 resins (raw resins, c – effluent contaminants content, c_0 – raw water contaminants content)

Tabela 4. Całkowita pojemność sorpcyjna żywic w zależności od typu roztworu
Table 4. Resin sorption capacity depending on solution type

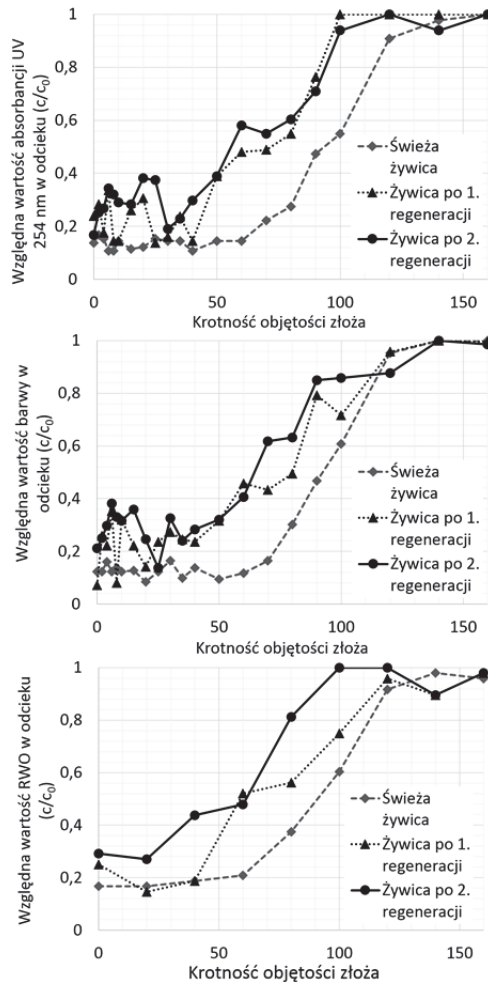
| Żywica | Pojemność sorpcyjna, mg C / cm ³ | |
|---------|---|------------------|
| | Woda z Odry | Roztwór modelowy |
| DAX-8 | 0,297 | 0,305 |
| XAD-4 | 0,024 | 0,027 |
| IRA-958 | 0,044 | 0,046 |

Przeprowadzone badania nad skutecznością regeneracji żywic jonowymiennych, celem przywrócenia złożu jego pierwotnej zdolności sorpcyjnej, pozwoliły na porównanie dwóch metod regeneracji. Analiza uzyskanych wyników (rys. 3) pozwoliła stwierdzić, że metoda regeneracji zgodna z procedurą przygotowania żywic opracowaną przez Chow i in. [3] nie pozwalała przywrócić żywicom ich pierwotnej zdolności sorpcyjnej. Łatwo można było zauważyć, że każda kolejna regeneracja powodowała obniżenie całkowitej pojemności sorpcyjnej badanych żywic w stosunku do odpowiednich frakcji naturalnych substancji organicznych. Zastosowanie drugiej metody regeneracji (przemywanie żywic kolejno wodą redestylowaną, 0,1 n NaOH, 0,1 n HCl, 0,1 n NaOH, wodą redestylowaną, metanolem, acetonitrylem, metanolem, wodą redestylowaną) pozwoliło na pełną regenerację badanych żywic (rys. 4). Przywrócenie ich pierwotnej zdolności sorpcyjnej osiągnięto zarówno podczas pierwszej jak drugiej regeneracji. Uzyskane po procesie regeneracji izolaty świadczą o tym, że podczas czyszczenia żywic nie zmieniły się ich właściwości. Wyparty adsorbat z ziaren żywicy był systematycznie usuwany z kolumny, dzięki czemu ziarna żywicy miały ciągły kontakt z czystym roztworem regeneracyjnym.

Zbadano również wpływ czasu kontaktu żywic z poszczególnymi reagentami stosowanymi do ich regeneracji na jej skuteczność przy zastosowaniu metody pozwalającej na przywrócenie całkowitej pojemności sorpcyjnej badanych żywic. Analizowany czas kontaktu z każdym z reagentów wynosił 1, 2, 3 i 4 h. Przedstawione na rysunku 5 wyniki badań jednoznacznie pokazują, że skuteczność rosła wraz z wydłużaniem czasu regeneracji przy użyciu poszczególnych reagentów. Prowadzenie regeneracji metodą 1h (przepłukiwanie żywicy przez 1 h przy użyciu kolejnych reagentów) skutkowało uzyskaniem, przykładowo dla roztworu modelowego i żywicy DAX-8, pojemności sorpcyjnej żywicy $0,245 \text{ mg C/cm}^3$ dla jednokrotnej regeneracji i $0,230 \text{ mg/cm}^3$ dla dwukrotnej regeneracji, zaś zastosowanie metody 2h pozwoliło na uzyskanie pojemności, odpowiednio $0,297 \text{ mg C/cm}^3$ i $0,267 \text{ mg C/cm}^3$.

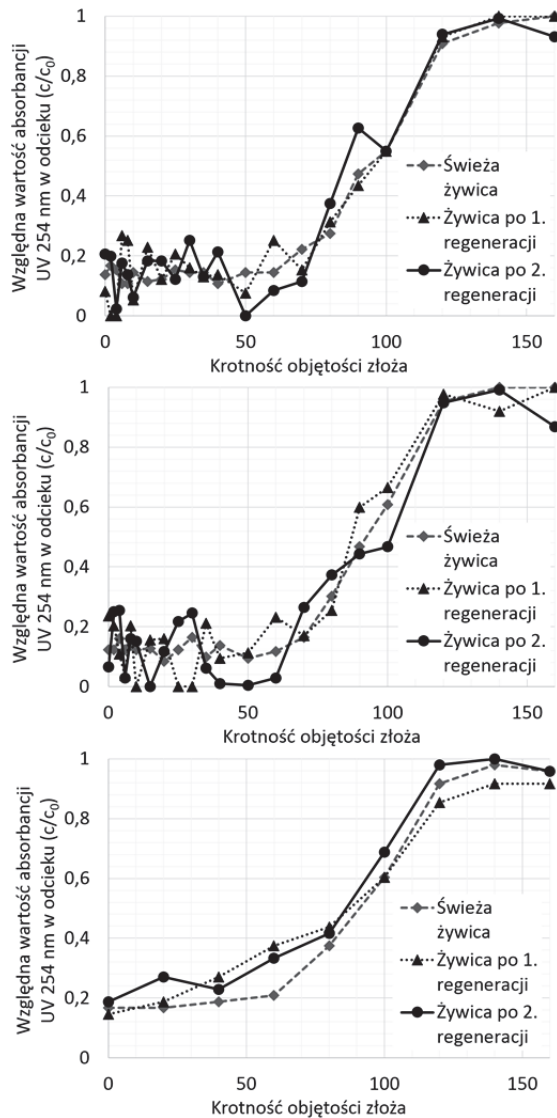
Zauważono także, iż optymalny czas trwania poszczególnych etapów regeneracji dla badanych żywic wynosi 3h, zaś dalsze jego wydłużanie nie powodowało wzrostu skuteczności odzyskiwania właściwości sorpcyjnych żywic. Efekt ten zaobserwowano dla każdej z testowanych żywic oraz dla obu badanych roztworów. W przypadku żywicy IRA-958

stwierdzono, że niemal całkowitą pierwotną zdolność sorpcyjną uzyskano już przy zastosowaniu metody 2h, co mogło wynikać z charakteru tej żywicy.



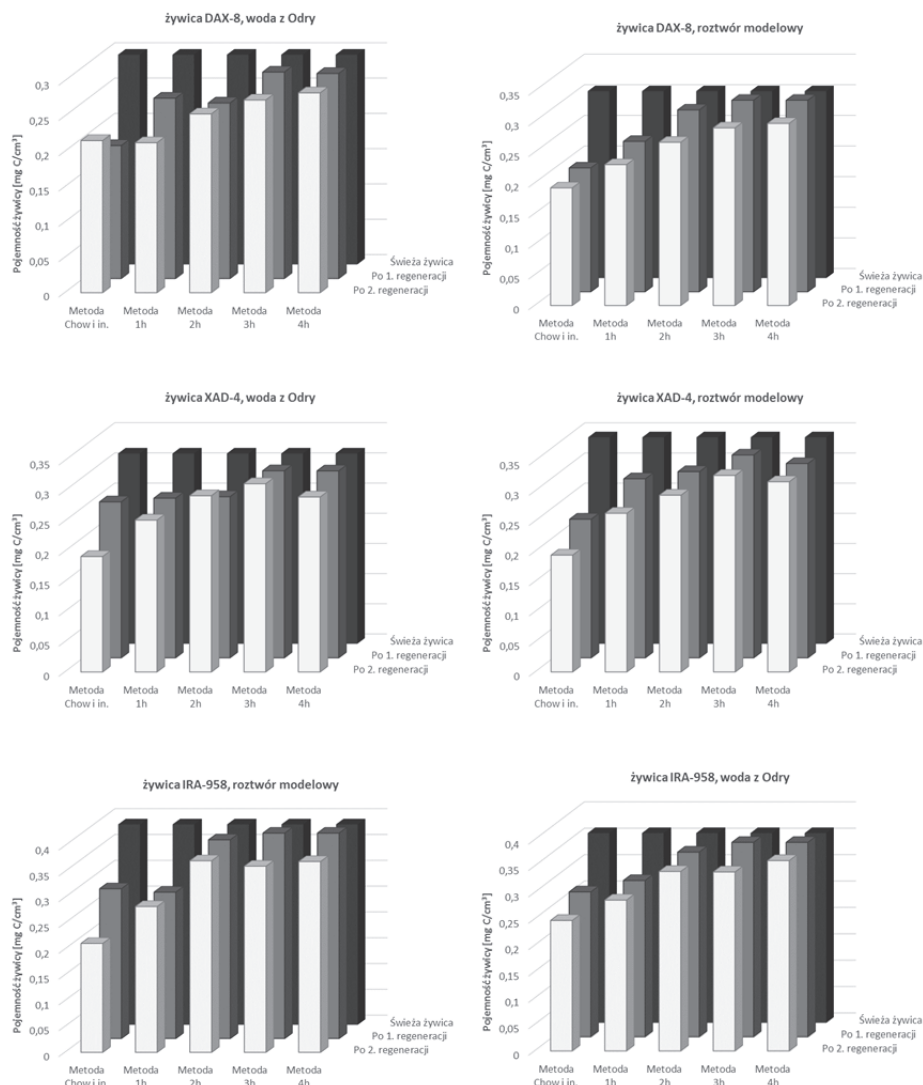
Rys. 3. Izoplany sorpcji naturalnych substancji organicznych z wody z Odry na żywicy typu IRA-958 regenerowanej metodą Chow i in. [3] (c – zawartość zanieczyszczeń w odcieku, c_0 – zawartość zanieczyszczeń w roztworze badawczym)

Fig. 3. Breakthrough curves of natural organic matter adsorption from Odra river water with the use of IRA-958 resin regenerated using Chow et al. method [3] (c – effluent contaminants content, c_0 – raw water contaminants content)



Rys. 4. Izoplany sorpcji naturalnych substancji organicznych z wody z Odry na żywicy typu IRA-958 (3 h kontaktu żywicy z każdym z reagentów) (c – zawartość zanieczyszczeń w odcieku, c_0 – zawartość zanieczyszczeń w roztworze badawczym)

Fig. 4. Breakthrough curves of natural organic matter adsorption from Odra river water with the use of IRA-958 (3 h contact time with each of reagents) (c – effluent contaminants content, c_0 – raw water contaminants content)



Rys. 5. Wpływ metody regeneracji żywicy na pojemność żywicy mierzonej jako ilość zaadsorbowanego RWO

Fig. 5. Influence of applied regeneration method on resin capacity measured as an amount of adsorbed dissolved organic carbon

4. Wnioski

Przeprowadzone badania nad oceną skuteczności regeneracji makroporowatych żywic typu DAX-8, XAD-4 oraz IRA-958, wykorzystanych do frakcjonowania naturalnych substancji organicznych, pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- metoda opracowana przez Chow i in. [3] nie pozwalała na całkowite przywrócenie żywicom ich pierwotnej zdolności sorpcyjnej,
- zastosowanie opracowanej przez autorki metody regeneracji, tj. przemywanie żywic kolejno wodą redestylowaną, 0,1 n NaOH, 0,1 n HCl, 0,1 n NaOH, wodą redestylowaną, metanolem, acetonitrylem, metanolem, wodą redestylowaną, pozwoliło na całkowitą regenerację badanych żywic, zarówno podczas pierwszej jak i drugiej ich regeneracji,
- skuteczność regeneracji żywic zaproponowaną metodą rośnie wraz z wydłużaniem czasu ich kontaktu z czynnikami regenerującymi,
- optymalny czas kontaktu badanych żywic z poszczególnymi czynnikami regenerującymi wynosił 3 h, zaś dalsze jego wydłużanie nie powodowało wzrostu skuteczności regeneracji.

*Stypendium współfinansowane przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego
Fellowship co-financed by European Union within
European Social Fund*

Literatura

1. **Anielak P., Janio K., Jankowski J.:** *Removal of Chlorophenoxy Acid Derivatives from Wastewaters*. Chemistry for the Protection of the Environment Environmental Science Research. 42, 789–796 (1991).
2. **Chow A.T., Dahlgren R.A., Gao S.:** *Physical and chemical fractionation of dissolved organic matter and trihalomethane precursors: a review*. Journal of Water Supply Research and Technology. 54, 475–507 (2005).
3. **Chow Ch.W.K., Fabris R., Drikas M.:** *A rapid fractionation to characterize natural organic matter for the optimization of water treatment process*. Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA. 53, 85–92 (2004).
4. **Gu B., Brown G. M., Maya L., Lance M. J., Moyer B. A.:** *Regeneration of perchlorate (ClO_4^-) – loaded anion exchange resins by a novel tetrachloroferrate (FeCl_4^-) displacement technique*. Environmental Science Technology. 35, 3363–3368 (2001).

5. **Grzybowski W., Pempkowiak J.:** *Application of Amberlite XAD resins to the isolation of substances from sea water.* Oceanologia. 33, 105–109 (1992).
6. **Kowal A.L., Świdorska-Bróz M.:** *Oczyszczanie wody. Podstawy teoretyczne i technologiczne, procesy i urządzenia.* PWN. Warszawa, 2007.
7. **Leenheer J.A.:** *Comprehensive approach to preparative isolation and fractionation of dissolved organic carbon from natural waters and wastewaters.* Environmental Science and Technology. 15, 578–587 (1981).
8. **Leenheer J.A., Huffman Jr. E.W.D.:** *Classification of organic solutes in water by using macroporous resins.* Journal Research US Geological Survey. 4, 737–751 (1976).
9. **Malcolm R.L., MacCarthy P.:** *Quantitative evaluation of XAD-8 and XAD-4 resins used in tandem for removing organic solutes from water.* Environment International. 18, 597–607 (1992).
10. **Matilainen A., Gjessing E. T., Lahtinen T., Hed L., Bhangar A., Sillanpää M.:** *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment.* Chemosphere. 83, 1431–1442 (2011).
11. **Matilainen A., Sillanpää M.:** *Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes.* Chemosphere. 80, 351–365 (2010).
12. **Rajca M.:** *NOM fouling mechanism during ultrafiltration.* ACEE Architecture Civil Engineering Environment. 4, 113–120 (2011).
13. **Singer P.:** *Control of Disinfection By-Products in Drinking Water.* Journal of Environmental Engineering. 120, 727–744 (1994).
14. **Smith E. H., Alqabany A. A.:** *Fractionation of natural organic matter in the Nile River: Implications for treated water quality.* Water Science and Technology. 59, 1989–1997 (2009).
15. **Vieira R. F., Berenguel A. T., Silva M. A., Vilaca J. S., Domingues V. F., Figueiredo S. A.:** *Natural organic matter fractionation along the treatment of water for human consumption.* Global NEST Journal. 14, 399–406 (2012).
16. **Zularisam A.W., Ismail A.F., Salim M. R., Sakinah M., Ozaki H.:** *The effects of natural organic matter (NOM) fractions on fouling characteristics and flux recovery of ultrafiltration membranes.* Desalination. 212, 191–208 (2007).
17. **Amberlite® XAD4 Industrial Grade Polymeric Adsorbent, Product Data Sheet,** http://www.dow.com/assets/attachments/business/process_chemicals/amberlite_xad/amberlite_xad4/tds/amberlite_xad4.pdf [data dostępu: 2015-03-15]

18. *Product Data Sheet, Amberlite® IRA958 Cl Industrial Grade Strong Base Anion Exchanger*, http://www.dow.com/assets/attachments/business/ier/ier_for_industrial_water_treatment/amberlite_ira958_cl/tds/amberlite_ira958_cl.pdf [data dostępu: 2015-03-15]
19. *Supelco, Resins & Media*, <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/Brochure/1/supelco-13-resins-media.pdf> [data dostępu: 2015-03-15]

Regeneration of XAD Resins Used for Natural Organic Matter Fractionation

Abstract

Natural organic matter (NOM) removal plays important role in water treatment due to their ability to form disinfection by-products. Due to NOM complexity, it is crucial to separate it into fractions and then subject them to the detailed analysis. Organic contaminants are heterogeneous mixture of various organic compounds of diverse properties and could be divided into 3 fractions: hydrophobic, hydrophilic and transphilic. Currently, the common NOM fractionation method was proposed by Chow et al. This method employs XAD resins to fractionate NOM. One of decisive factors, when it comes to their usability, is the possibility to regenerate it. In this connection evaluation of XAD resin regeneration methods efficiency was performed. Supelite DAX-8, Amberlite XAD-4 and Amberlite IRA-958 nonionic macroporous resins were used in the experiments. Experiments included resin preparation by initial regeneration, resin saturation with NOM and final resin regeneration. Experiments were carried out on the model solution and surface water taken from Odra River (Poland). Regeneration was conducted in a column system with the use of two methods. The first one was in accordance with Chow et al. procedure. The second one comprised of successive resin rinsing with redistilled water, 0.1 n NaOH, 0.1 n HCl, 0.1 n NaOH, redistilled water, methanol, acetonitrile, methanol and redistilled water. Preliminary research that were conducted in order to evaluate sorption performance in column system revealed that in all cases same schema could be observed: in few initial minutes, UV 254 nm absorbance, colour and dissolved organic carbon concentration in column effluent was constant, then started rising until reaching feed solution values. It is noticeable that none of the resins adsorbed all contaminants at any time. Subsequent experiments has shown that developed by Chow et al. method of saturated resins regeneration was not able to restore their initial sorptive capacity. Regeneration procedure developed by paper authors allowed full regeneration of NOM

saturated resin, even after second saturation-regeneration cycle. Influence of regeneration time on resin sorption capacity restoration efficiency was also observed: longer regeneration resulted in better results. The best effects of resin regeneration was observed for 3 h contact time with each regenerant solution.

Słowa kluczowe:

naturalne substancje organiczne, żywice typu XAD, regeneracja

Keywords:

natural organic matter, XAD resins, regeneration