
OPTIMIRANJE KOAGULACIJSKE PREDOBRADE SIROVE BUNARSKE VODE BOGATE PRIRODNIM ORGANSKIM TVARIMA

UDK: 628.112 : 628.16.065.2(497.54 Županja)

Hrvoje Juretić*, Hrvoje Cajner, Goran Smoljanić, Igor Ahac, Davor Ljubas

*Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Ivana Lučića 5, 10000 Zagreb, Hrvatska
Originalni znanstveni rad*

Sažetak

U ovom radu istražen je postupak optimiranja modificirane koagulacije pomoću faktorskog plana pokusa i metode odzivne površine na uzorcima sirove podzemne vode iz okolice Županje. Ispitan je utjecaj pH vrijednosti i doze željezovog klorida na sadržaj otopljenog organskog ugljika (engl. *dissolved organic carbon – DOC*) kao surogatne mjere za sadržaj prirodnih organskih tvari (engl. *natural organic matter – NOM*) u vodi. Učinkovitost uklanjanja NOM-a analizirana je pomoću programskog paketa *Design Expert*. Analiza dobivene odzivne površine ukazuje na postojanje područja maksimalnog uklanjanja DOC-a koje se nalazi u zoni inicijalne vrijednosti pH od oko 5,0 i pri višim ispitivanim dozama željezovog klorida.

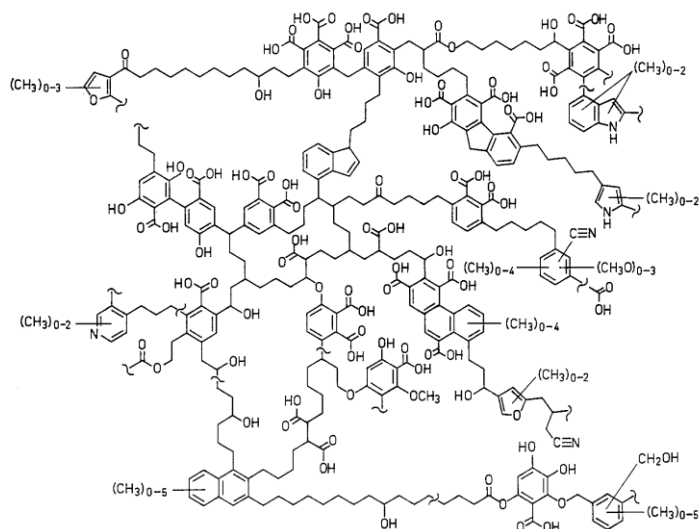
Ključne riječi: modificirana koagulacija, prirodne organske tvari, željezov klorid, faktorski plan pokusa, metoda odzivne površine

Uvod

Prirodne organske tvari složena su smjesa organskih spojeva različitog molekuskog sastava i veličine koji se javljaju u površinskim i podzemnim vodama kao posljedica prirodnih procesa u okolišu. Sastoje se od hidrofobnih i hidrofilnih komponenti među kojima najveći dio otpada na hidrofobne kiseline, tj. huminske tvari (huminske i fulvinske kiseline) koje pak čine oko 50 % DOC-a (Parsons et al., 2004).

Tijekom posljednjih 20-tak godina opažen je značajan porast sadržaja prirodnih organskih tvari u sirovim vodama. Porast temperature zraka i temperature površinskih voda, povećanje intenziteta oborina, porast koncentracije CO₂ u atmosferi te smanjenje intenziteta kiselog taloženja (engl. *acid deposition*) neki su od mogućih razloga kojima se nastoji objasniti opaženi trend. Povrh toga, primijećena je također i promjena u kvaliteti NOM-a – opaženo je u nekim slučajevima povećanje boje i UV apsorbancije i to u većoj mjeri nego porast ukupnog organskog ugljika (engl. *total organic carbon – TOC*) što podrazumijeva i povišene vrijednosti specifične UV apsorbancije (engl. *specific UV absorbance – SUVA*) koje upućuju na promjenu karaktera NOM-a i time na oprez pri odabiru optimalnog postupka za uklanjanje NOM-a iz sirove vode (Matilainen and Sillanpää, 2010).

*hrvoje.juretic@fsb.hr



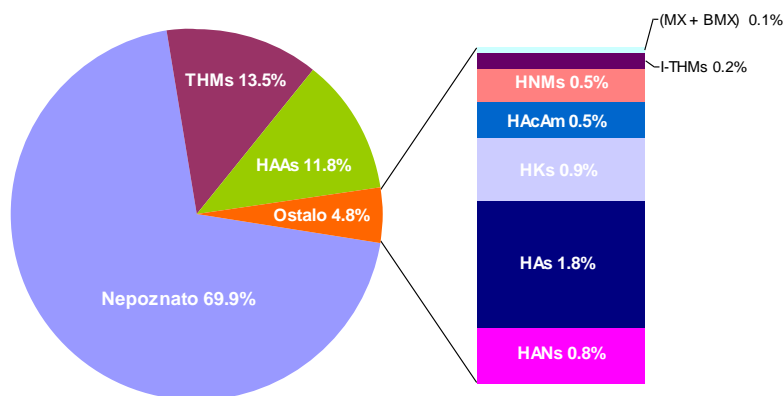
Slika 1. Predložena struktura huminske kiseline prema Schulten i Schnitzer (1993)

Fig. 1. Theoretical chemical structure of humic acid, according to Schulten and Schnitzer (1993)

Prisutnost prirodnih organskih tvari u sirovim vodama uzrokuje brojne probleme u pripremi vode za piće koji između ostalog uključuju pogoršanje organoleptičkih svojstava vode, povećanu potrošnju koagulanata i dezinfekcijskih sredstava, povećano nastajanje mulja i štetnih dezinfekcijskih nusprodukata, blokiranje membrana, biološki rast u distribucijskim sustavima i dr.

Nakon što je 1974. godine dokazano nastajanje haloforma u reakcijama klora i huminskih tvari prisutnih u prirodnim vodama (Bellar et al., 1974; Rook, 1974), diljem svijeta poduzete su regulatorne aktivnosti usmjerene na smanjenje izloženosti pojedinim dezinfekcijskim nusproduktima (DNP) uz oprez da se pri tome ne ugrozi učinkovitost same dezinfekcije.

Do formiranja DNP-a u vodama za piće dolazi kada prirodne organske tvari koje zaostaju u vodi nakon obrade reagiraju s kemijskim dezinfekcijskim sredstvima kao što su klor, klorov dioksid i ozon. Iako je više od 600 DNP-a dosad evidentirano u znanstvenoj literaturi, samo za njih manje od stotinu provedena su ispitivanja kvantitativne pojavnosti i utjecaja na zdravlje (Krasner et al., 2006; Richardson et al., 2007).



Slika 2. Udio kvantificiranih DNP-a u ukupnom organskom halogenu (TOX). Prilagođeno prema Richardson i Postigo (2012).

Fig. 2. Percentage of total organic halogen (TOX) accounted for by quantified disinfection by-products, according to Richardson and Postigo (2012).

THMs = trihalometani; I-THMs = jodirani trihalometani; HAAs = haloctene kiseline; HAs = haloaldehidi; HKs = haloketoni; HANs = haloacetonitrili; HAcAm = haloacetamidi; HNMs = halonitrometani; (MX + BMX) = halofuranoni.

Osim toga, potencijalne interakcije između identificiranih dezinfekcijskih nusprodukata u vodi za piće kojoj smo svakodnevno izloženi (konzumiranje, dermalna/inhalacijska izloženost) nisu prikazane ni u jednoj toksikološkoj studiji. Koncentracije dezinfekcijskih nusprodukata kvantificiranih u vodi za piće kreću se u rasponu od ng/L do µg/L pri čemu više od 50 % halogeniranih DNP-a nastaje u postupku kloriranja vode za piće, dok više od 50 % nusprodukata nastalih pri ozonizaciji vode za piće još uvijek nije obuhvaćeno te se malo zna o potencijalnoj toksičnosti mnogih DNP-a prisutnih u vodi za piće (Richardson et al., 2007).

Toksičnost i potencijalna kancerogena svojstva mnogih DNP-a nameću potrebu za nužnim uklanjanjem njihovih prekursora. Njihovo uklanjanje postupkom modificirane koagulacije (engl. *enhanced coagulation*) često je prvi izbor za postrojenja koja primjenjuju konvencionalne postupke obrade vode (koagulacija/flokulacija-taloženje-filtracija) jer zahtijeva minimalne preinake postojećeg sustava. Ispitivanje postupka koagulacije ciljano preinačenog za maksimalno smanjenje sadržaja NOM-a u vodi uobičajeno se provodi u tzv. *floc testerima* i to pristupom „pokušaja i pogrešaka“ koji počiva na mijenjanju razine jednog faktora držeći ostale faktore konstantnima (engl. *one-factor-at-a-time* – OFAT).

Proceedings

Kako bi se izbjeglo dugotrajno ispitivanje sve se više primjenjuju faktorski planovi pokusa i metodologija odzivne površine (engl. *response surface methodology – RSM*) čime se omogućuje analiza utjecaja individualnih faktora i njihovih interakcija na promatrani odziv.

Cilj ovog rada bio je optimiranje postupka modificirane koagulacije odabirom odgovarajućeg plana pokusa provedbom kojeg bi se za sirovu bunarsku vodu iz okolice Županje odredila doza odabranog koagulant a i pH vrijednost pri kojima se postiže maksimalno uklanjanje prirodnih organskih tvari, mjereno kao uklanjanje DOC-a.

Materijali i metode*Predmetna voda*

Uzorcima sirove vode prikupljeni su iz bunara koji se nalazi na području Županje, Republika Hrvatska. Ovu sirovu vodu odlikuje visoki alkalitet i povišena koncentracija DOC-a, dok vrijednost specifične UV apsorbancije pri 254 nm ($SUVA_{254}$) upućuje na visoki udio huminskih tvari u NOM-u. Glavna fizikalno-kemijska svojstva sirove bunarske vode prikazana su u Tablici 1.

Tablica 1. Glavna fizikalno-kemijska svojstva sirove bunarske vode
Table 1. Major physicochemical parameters of the raw groundwater

Parametar	Jedinica	Vrijednost
pH	-	7,83
A_{254}	1/cm	0,23
Ukupna tvrdoća	°nj	7,3
El. vodljivost	mS/cm	0,75
m-alkalitet	mg/L CaCO ₃	385,5
TOC	mg/L	4,05
DOC	mg/L	3,73
$SUVA_{254}$	L/(mg m)	6,17

Sadržaj DOC-a (mjeren kao *non-purgeable organic carbon – NPOC*) određivan je na TOC analizatoru, model TOC-VCPH (Shimadzu, Japan). Mjerenje UV apsorbancije na valnoj duljini od 254 nm (A_{254}) provodilo se na UV-Vis spektrofotometru, model HP 8453 (Hewlett Packard, SAD) korištenjem kvarcne kivete duljine puta svjetlosti od 1 cm. Mutnoća je mjerena pomoću turbidimetra, model 2100AN (Hach, Loveland, SAD). Vrijednost pH mjerena je pomoću pH-metra, model Sevencompact pH / Ion S220 (Mettler-Toledo International Inc.), koji je dnevno kalibriran puferkim otopinama pH 4,0; 7,0 i 10,0.

Uređaji i reagensi

Eksperimentalni postav korišten za ispitivanje modificirane koagulacije sastojao se od konvencionalnog *jar test* uređaja (Aqualytic Floc tester, model AMF 4, SR Njemačka) opremljenog s četiri posude četvrtastog oblika volumena 2 L (Slika 3).



Slika 3. Uređaj za ispitivanje modificirane koagulacije

Fig. 3. Jar test apparatus

Miješanje se izvodilo pomoću četiri miješalice s lopaticama koje pokreće motor promjenjive brzine vrtnje. Prije doziranja koagulantna uzorci bunarske vode su dodatkom klorovodične kiseline i/ili natrijeve lužine dovedeni na definiranu pH vrijednost. Koagulacija se izvodila uz miješanje pri broju okretaja i trajanju u skladu s Tablicom 2. Po završetku taloženja iz svake posude uzeti su uzorci te su profiltrirani na membranskom filtru FilterBio MCE (Labex Ltd., Mađarska) promjera pora 0,45 μm . Svaki membranski filter prethodno je kondicioniran propuštanjem 3×50 mL ultračiste vode te je naknadno ispran s 30 do 50 mL uzorka.

Tablica 2. Odabrane brzine i vremena miješanja

Table 2. The rotational speed and duration time used in the experiments

Brzine i vremena miješanja	
130 o/min	60 s
30 o/min	30 min
Taloženje (0 o/min)	30 min

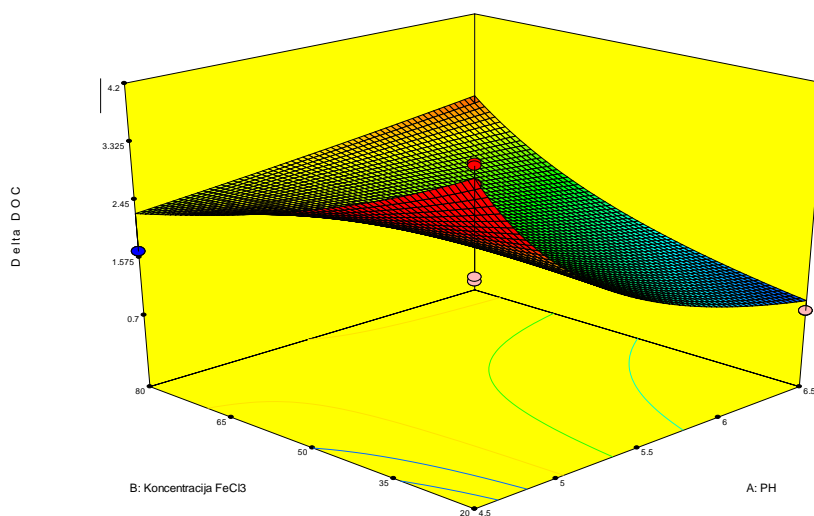
Ultračista voda (18,2 M Ω cm pri 25 °C, < 5 ppb TOC) dobivena je pomoću GenPure UV-TOC sustava (TKA, Niederelbert, SR Njemačka) te je korištena za pripremu svih otopina.

Osnovna otopina željezovog klorida deklarirane masene koncentracije od 40 % dobavljena je od tvrtke 3M (Velika Gorica, Hrvatska). Naknadnim ispitivanjem utvrđena je njezina stvarna masena koncentracija od 39,68 %. Daljnjim razrjeđivanjem osnovne otopine željezovog klorida pripremljena je radna otopina koncentracije 32 mg/mL koja se koristila u svim pokusima modificirane koagulacije.

Rezultati i rasprava

Rezultati preliminarnih pokusa

Analiza dobivenih rezultata preliminarnih pokusa provedena je korištenjem programskog paketa *Design Expert*. Dobivena odzivna površina prikazana je na Slici 4.



Slika 4. Odzivna površina na temelju rezultata preliminarnih pokusa modificirane koagulacije
Fig. 4. Response surface plot of DOC removal efficiency – preliminary runs

Model dobiven na temelju preliminarnih rezultata upućuje na to da su značajni članovi modela i njihova interakcija. Analizom odzivne površine može se zaključiti kako je za maksimalno uklanjanje sadržaja otopljenog organskog ugljika iz bunarske vode potrebna niža koncentracija željezovog klorida (u rasponu iznosa od 20 do 50 mg/L) te je potrebno osigurati nižu inicijalnu pH vrijednost. S obzirom na prethodne zaključke oblikovan je glavni plan pokusa kojim je obuhvaćen manji dio prethodnog eksperimentalnog područja s mogućnošću evaluacije nelinearnosti. Odabran je faktorski plan pokusa s 2 faktora na 3 razine modificiran dodatnim točkama za precizniju evaluaciju potencijalnih nelinearnosti (Tablica 3).

Tablica 3. Doze koagulantata i pH vrijednosti glavnog pokusa**Table 3.** Coagulant doses and pH values used in the main experiment

Glavni pokus		
Točka	Koncentracija FeCl ₃ (mg/L)	pH vrijednost
1	10	4,50
2	10	5,50
3	10	6,50
4	20	5,50
5	30	4,50
6	30	5,00
7	30	5,50
8	30	6,00
9	30	6,50
10	40	5,50
11	50	4,50
12	50	5,50
13	50	6,50

Rezultati glavnog pokusa

Analizom rezultata glavnog pokusa uporabom analize varijance (Slika 5) utvrđena je statistička značajnosti utjecaja pojedinih članova modela. Kako je bilo i za očekivati kao i kod pretpokusa, statističku značajnost utjecaja pokazali su glavni faktori A i B te interakcija AB. Uz spomenute faktore, ostali značajni članovi modela su A², A²B, i A³ čime je potvrđena pretpostavka na nelinearnost pojave u eksperimentalnom području. Razvijeni regresijski model objašnjava 92 % od ukupne varijacije.

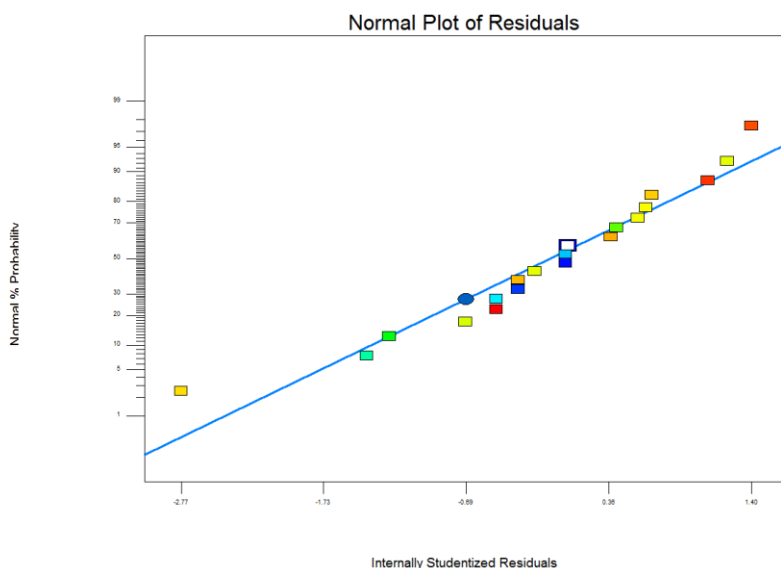
ANOVA for Response Surface Reduced Cubic Model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Block	0.66	4	0.17			
Model	1.52	6	0.25	17.64	0.0002	significant
A-PH	0.18	1	0.18	12.33	0.0066	
B-Koncentracija FeCl ₃	0.068	1	0.068	4.70	0.0583	
AB	0.16	1	0.16	11.39	0.0082	
A ²	0.80	1	0.80	55.49	< 0.0001	
A ² B	0.080	1	0.080	5.54	0.0430	
A ³	0.096	1	0.096	6.65	0.0298	
Residual	0.13	9	0.014			
Lack of Fit	0.12	6	0.020	7.22	0.0666	not significant
Pure Error	8.385E-003	3	2.795E-003			
Cor Total	2.31	19				

Slika 5. Analiza varijance glavnog pokusa**Fig. 4.** Summary of analysis of variance of the results of the main experiment

Nadalje, utvrđivanje adekvatnosti razvijenog modela provedeno je putem analize strukture ostataka i testom usporedbe varijanci. Analiza strukture ostataka provedena je putem testa ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele koja je prikazana na Slici 6.



Slika 6. Test ostataka u papiru vjerojatnosti normalne raspodjele
Fig. 5. Normal probability plot of residuals

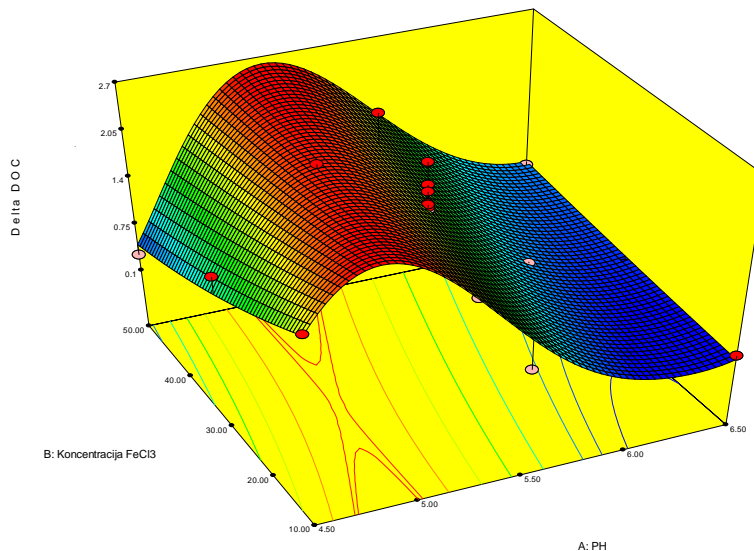
S obzirom da ucertani ostatci nemaju izrazitih nepoželjnih trendova konveksnih, konkavnih ili "S" oblika već su raspoređeni oko pravca normalnosti možemo smatrati da je ostatak normalno distribuiran. S time je dokazana činjenica da je preostalih 8 % varijacije zapravo slučajno odstupanje (bijeli šum).

Regresijskom analizom dobivena je funkcija odziva, tj. uklanjanje otopljenog organskog ugljika u odnosu na pH vrijednost i dozu željezovog klorida:

$$\sqrt{\Delta\text{DOC}} = 0,76976 \cdot A^3 - 0,014945 \cdot A^2 \cdot B - 12,71206 \cdot A^2 + 0,17653 \cdot A \cdot B - 0,50902 \cdot B + 68,63194 \cdot A - 120,01446$$

gdje su faktori A-vrijednost pH i B-doza FeCl₃ u originalnim vrijednostima. Korištenjem regresijske funkcije dobivaju se transformirane vrijednosti uklonjenih prirodnih organskih tvari ΔDOC, a što je posljedica potrebe transformacije odzivnih vrijednosti u početnoj fazi analize pokusa zbog osiguravanja homogenosti varijance po eksperimentalnom području.

Regresijsku funkciju moguće je prikazati grafički odzivnom površinom (Slika 7).



Slika 7. Odzivna površina na temelju rezultata glavnog pokusa
Fig. 6. Response surface plot of DOC removal efficiency – main experiment

Iz priloženog grafičkog prikaza vidljivo je da postoji područje maksimuma uklanjanja DOC-a. To je ostvarivo u području pH vrijednosti oko 5,0 i pri višim primijenjenim dozama željezovog klorida. Ujedno s aspekta optimizacije procesa uklanjanja DOC-a to područje je ujedno i područje optimalnih vrijednosti procesnih faktora.

Zaključci

- primjenom postupka modificirane koagulacije ostvareno je maksimalno uklanjanje sadržaja DOC-a iz sirove bunarske vode od 69 % pri inicijalnoj vrijednosti pH od 5,0 i dozi FeCl_3 od 50 mg/L;
- pomoću faktorskog plana pokusa moguće je doći do regresijskih jednadžbi modela i odrediti optimalne vrijednosti procesnih parametara za predmetnu vodu, tj. dozu koagulant i pH vrijednost u postupku modificirane koagulacije;
- niže pH vrijednosti istaložene vode zahtijevaju znatno veću količinu alkalnih kemikalija (vapno, NaOH) za naknadno povećanje pH vrijednosti vode na propisanu vrijednost;
- visoke doze kiseline i lužine potrebne za korekciju pH vrijednosti povećavaju koncentraciju ukupno otopljenih tvari (engl. *total dissolved solids – TDS*) u obrađenoj vodi.

Literatura

- Bellar, T.A., Lichtenberg, J.J., Kroner, R.C. (1974): The occurrence of organohalides in chlorinated drinking waters, *J. Am. Water Works Ass.* 66 (12), 703-706.
- Krasner, S.W., Weinberg, H.S., Richardson, S.D., Pastor, S.J., Chinn, R., Scrimanti, M.J., Onstad, G.D., Thruston, A.D. (2006): Occurrence of a new generation of disinfection byproducts, *Environ. Sci. Technol.* 40 (23), 7175-7185.
- Matilainen, A., Sillanpää, M. (2010): Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* 80 (4), 351-365.
- Parsons, S.A., Jefferson, B., Goslan, E.H., Jarvis, P.R., Fearing, D.A. (2004): Natural organic matter - the relationship between character and treatability, *Wa. Sci. Technol.* 4 (5-6), 43-48.
- Richardson, S.D., Postigo, C. (2012): Drinking Water Disinfection By-products. In: Emerging Organic Contaminants and Human Health, Barceló, D. (ed.), Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, pp. 93-137.
- Richardson, S.D., Plewa, M.J., Wagner, E.D., Schoeny, R., DeMarini, D.M. (2007): Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mutat. Res.-Rev. Mutat.* 636 (1-3), 178-242.
- Rook, J.J. (1974): Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Water Treat. Exam.* 23, 234-243.
- Schulten, H.R., Schnitzer, M. (1993): A state of the art structural concept for humic substances. *Naturwissenschaften* 80 (1), 29-30.