

Marin Slunjski, Andrzej Biłyk, Kornelia Celer

Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]

Wybór ekonomicznych technologii, pozwalających na skuteczne usuwanie substancji organicznych z wód przeznaczonych do spożycia, staje się kluczowym problemem wielu zakładów uzdatniania wody. Obecny w ujmowanej wodzie rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) reaguje z koagulantami, powodując m.in. spowolnienie procesu koagulacji, mniejszą efektywność flokulacji oraz zwiększenie dawek koagulantów. Obniża przy tym sprawność usuwania toksycznych związków organicznych na złożach węgla aktywnego, a także pogarsza pracę układów membranowych. RWO pozostały w wodzie po procesie filtracji reaguje z dezynfektantami, zwiększając zapotrzebowanie na te środki i tworzy uboczne produkty dezynfekcji. Stanowi on także pożywkę dla mikroorganizmów, umożliwiając ich rozwój w sieci wodociągowej w postaci tzw. biofilmu. Tradycyjne sposoby skutecznego usuwania RWO wymagają zastosowania skomplikowanych procesów uzdatniania, pociągających za sobą znaczne wydatki inwestycyjne i wysokie koszty eksploatacyjne. Ponadto spotyka się wiele wód, dla których zastosowanie koagulacji nie zapewnia wymaganego stopnia usunięcia RWO, co jest spowodowane składem chemicznym związków organicznych naturalnie obecnych w wodzie. Koagulacja efektywnie usuwa ich wysokocząsteczkową frakcję, pozostawiając natomiast frakcję niskocząsteczkową.

Z uwagi na potrzebę znacznej poprawy skuteczności procesu uzdatniania wody przeznaczonej do spożycia, przede wszystkim poprzez wysoce efektywne usuwanie RWO, firma Orica Watercare wraz z CSIRO Molecular Science i South Australian Water Corporation wprowadziła do technologii uzdatniania wody prosty innowacyjny proces MIEX[®]DOC (*Magnetized Ion EXchange resin*), wykorzystujący nową żywicę MIEX[®] [1], która zapewnia bardzo skuteczne usuwanie RWO, a przez to znaczne obniżenie zawartości ubocznych produktów dezynfekcji, a także barwy i zapachu wody i – co jest niezmiernie ważne – zmniejszenie kosztów procesu uzdatniania wody. Prosty i elastyczny proces technologiczny może być dobierany do wód o różnej jakości, dając znaczące efekty technologiczne i ekonomiczne. Proces ten zastosowany do wstępnego oczyszczania wody powoduje znaczne obniżenie dawki koagulantów, zmniejszenie objętości osadów, poprawia przepływy, zmniejsza procesy blokowania powierzchni membran (*fouling*) i częstość płukania w procesie filtracji membranowej, zmniejsza zapotrzebowanie wody na ozon

i dezynfektanty, a także przedłuża czas pracy filtrów węglowych i obniża zużycie energii podczas dezynfekcji wody promieniami UV.

Charakterytyka żywicy MIEX[®]

Proces MIEX[®]DOC wykorzystuje właściwości nowej oryginalnej żywicy MIEX[®], łączącej wiele cech żywic jonowymiennych, a przystosowanej specjalnie do skutecznego usuwania RWO z wody. MIEX[®] jest poliakrylową, makroporowatą, silnie zasadową żywicą o dużym stężeniu czwartorzędowych grup amoniowych w cząsteczce. Ziarna żywicy są 2+5-krotnie mniejsze, w porównaniu do typowych ziaren żywic jonowymiennych, mają większą powierzchnię właściwą, co zwiększa dostępność do miejsc aktywnych i powoduje większą zdolność wymienną żywicy [2]. Dodatkową cechą żywicy jest składnik magnetyczny, wbudowany w jej strukturę polimerową, który powoduje, że jej pojedyncze ziarna zachowują się jak małe magnesy, zdolne do formowania dużych i ciężkich aglomeratów. Szybka flokulacja i dobra sedimentacja ułatwiają odzysk i regenerację żywicy w otwartych zbiornikach przepływowych. Dodatkową właściwością, mającą duże znaczenie w procesie uzdatniania wody, jest wysoka mechaniczna trwałość żywicy, a zwłaszcza jej odporność na ścieranie, pozwalająca na jej przepompowywanie i intensywne mieszanie przy minimalnych uszkodzeniach.

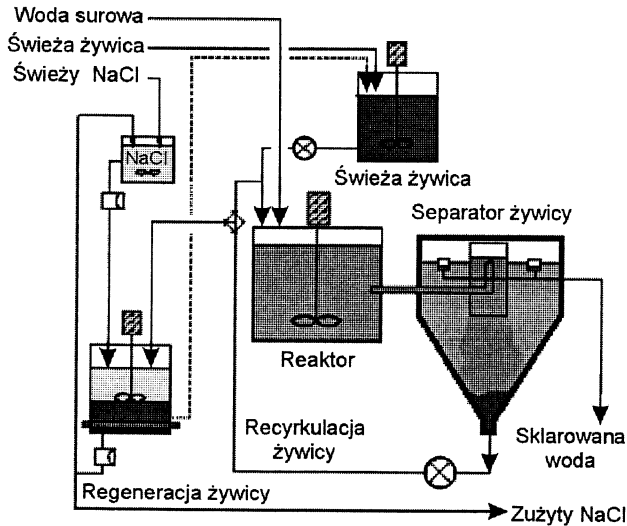
Żywica MIEX[®] dodana do wody zawierającej ujemnie naładowane jony RWO wymienia je na jony chlorkowe znajdujące się w miejscach aktywnych. W wyniku tego procesu obniżeniu ulega zawartość RWO w wodzie, przy niewielkim przyroście stężenia chlorków. Wyczerpaną żywicę poddaje się procesowi regeneracji roztworem solanki.

Zasada procesu MIEX[®]DOC

Uzdatnianie wody w procesie MIEX[®]DOC różni się znacznie od konwencjonalnego procesu wymiany jonowej. Wymiana RWO w postaci jonowej zachodzi w przepływowej komorze z pełnym wymieszaniem zasilanej wodą surową, do której na wlocie dodawana jest żywica MIEX[®] w postaci zawiesiny (rys. 1). Czas kontaktu wynosi 10+30 min. Ilość żywicy w komorze utrzymywana na poziomie 0,5+1,0% (obj.), w zależności od stężenia związków organicznych w wodzie. Wymiana RWO zachodzi na żywicy zawieszonyj w wodzie. Efekt wysokiej wydajności wymiany masy w reaktorze jest połączony z wysoką wydajnością wymiany jonowej. Zawiesina żywicy, wypływająca z komory mieszania, wprowadzana

M. Slunjski: Orica Watercare, 1 Nicholson str., Melbourne 3000, Victoria, Australia, marin.slunjski@orica.com

Dr inż. A. Biłyk, K. Celer: Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, andrzej.bilyk@pwr.wroc.pl

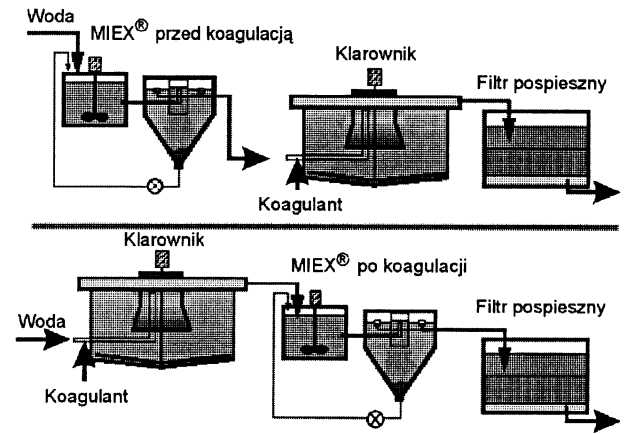


Rys. 1. Schemat procesu MIEX®DOC

jest do separatora grawitacyjnego. Dopływ do separatora zaprojektowano z możliwością wykorzystania mieszania reagentów, podobnie jak to ma miejsce w stożkowych komorach flokulacji, przy zachowaniu warunków hydraulicznych umożliwiających zderzenia międzycząsteczkowe przy małych siłach ścinających, wspomagających jednocześnie magnetyczną aglomerację cząstek żywicy. Powstające aglomeraty są zdolne do sedimentacji nawet przy znacznym przeciwrządzie wody, wynoszącym $7+15 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Wysokie natężenie przepływu pozwala na zmniejszenie rozmiarów separatora, a także na ciągłe przemywanie żywicy, zapewniające usuwanie zawieszin z układu. Zsedimentowana żywica zatęże się na dnie separatora i jest przepompowywana w większości (90+97%) z powrotem do komory mieszania. Niewielkie ilości żywicy z separatora są w sposób ciągły przesyłane do regeneracji. Ten unikalny sposób jest możliwy dzięki wyjątkowej łatwości transportu hydraulicznego żywicy oraz jej odporności na ścięcie, co wynika ze specjalnie sformowanej matrycy żywicy i małej średnicy ziaren [2,3]. Niewielkie ilości żywicy, poniżej $1,5 \text{ g}/\text{m}^3$, które wraz z zawiesziną są wynoszone z separatora, powinny być zatrzymane w następnych procesach uzdatniania.

Regeneracja żywicy odbywa się cyklicznie po zebraniu jej odpowiedniej ilości i może być prowadzona w złożu lub w zbiorniku z mieszałem. Żywica po usunięciu wody jest następnie zalewana solanką. Po regeneracji i usunięciu solanki żywica jest płukana i przepompowywana do zbiornika uzupełniającego. Następnie z niewielkim dodatkiem świeżej żywicy wprowadzana jest ponownie do obiegu. Proces regeneracji nie wymaga w zasadzie płukania, a jeżeli to tylko niewielką ilością wody, co zmniejsza zużycie wody na cele produkcyjne. Regenerat zawiera wysokostężone związki organiczne (humusowe) o stężeniu dochodzącym do $20 \text{ kg}/\text{m}^3$ w 8+10% roztworze NaCl. W badaniach laboratoryjnych kinetyki pracy żywicy nie stwierdzono obniżenia jej sprawności, spowodowanej nieodwracalnym zablokowaniem powierzchni ziaren żywicy (*fouling*) lub wielokrotnie użytym regenerantem [4].

Proces MIEX®DOC może być stosowany do oczyszczania wody surowej przed innymi procesami uzdatniania, bądź też jako proces doczyszczający po nich [2,3] (rys. 2). Gdy stosowany jest jako wstępny proces uzdatniania przed koagulacją i filtracją, powoduje obniżenie dawki koagulantu i zmniejszenie

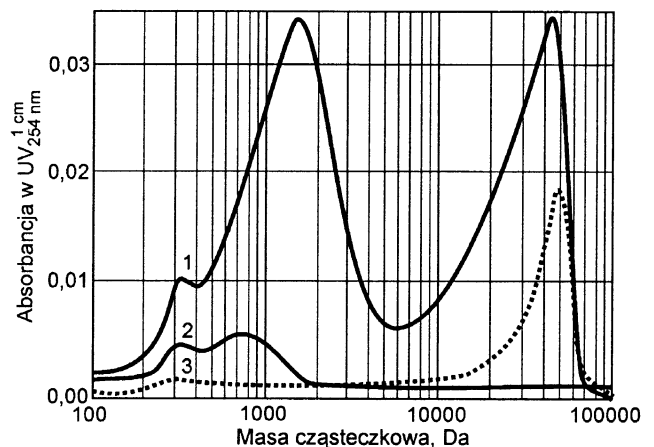


Rys. 2. Układy technologiczne z zastosowaniem procesu MIEX®DOC

ilości osadów oraz przedłuża cykl filtracji. Niskie wymagane dawki koagulantu po procesie pozwalają na zastosowanie bezpośredniej filtracji, nawet dla wód o dużej mętności. Układ taki zastosowano w Mount Pleasant Water Treatment Plant (Adelaide Hills, Australia), gdzie źródłem wody jest rzeka Murray [5]. Gdy proces MIEX®DOC stosowany będzie przed filtrami węglowymi, można się spodziewać zarówno przedłużenia cyklu ich pracy, jak i możliwości ograniczenia ich liczby. Proces MIEX®DOC może być także stosowany do zmniejszenia ładunku związków organicznych wprowadzanych na układy membranowe i w konsekwencji prowadzić do układu uzdatniania bez użycia chemikaliów.

Skuteczność procesu MIEX®DOC

Badania przeprowadzone w Waneroo (Perth, Australia) wykazały, że żywica MIEX® stosowana w procesie ciągłym, wykazuje wysoką efektywność w usuwaniu RWO o niskich i średnich masach cząsteczkowych [2]. Porównanie chromatogramów wykluczania (SEC) wykazało, że żywica MIEX® preferencyjnie usuwa związki organiczne o masach cząsteczkowych do 10000 Da, zaś koagulacja siarczanem glinu cząstki o masach powyżej 3000 Da (rys. 3). Połączenie procesu MIEX®DOC (0,4% obj. żywicy przy czasie kontaktu 30 min) z koagulacją siarczanem glinu ($90 \text{ g}/\text{m}^3$, $\text{pH}=6,41$) obniżyło RWO z $9,5 \text{ gC}/\text{m}^3$ do $1,5 \text{ gC}/\text{m}^3$. Sama żywica zastosowana w dawce 0,8% obj. obniżyła RWO do $1,7 \text{ gC}/\text{m}^3$.



Rys. 3. Chromatogramy wykluczania dla wody surowej (1), wody po koagulacji (2) oraz wody oczyszczonej w procesie MIEX®DOC (3)

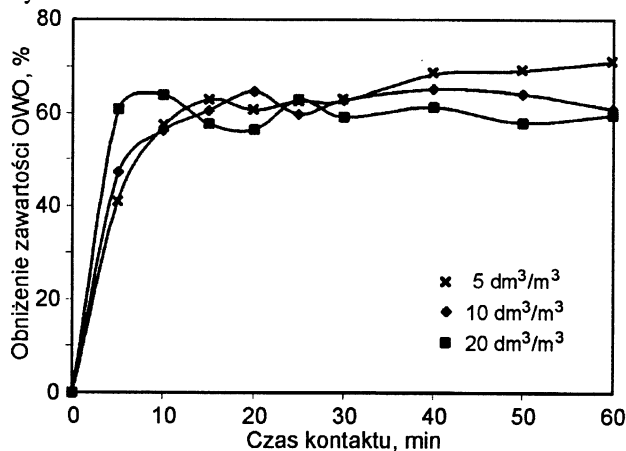
Badania wód przeprowadzone w Stanach Zjednoczonych wykazały, że w wodach, które poddano najpierw procesowi MIEX[®]DOC, a następnie koagulacji, znacząco obniżył się poziom OWO oraz potencjał tworzenia THM, w stopniu znacznie wyższym od klasycznej koagulacji [6].

Żywica MIEX[®] nie straciła zdolności do usuwania anionów nieorganicznych, takich jak siarczki, siarczany, arseniny, arseniany i bromki. Stopień ich usuwania zależy od konkurencji pomiędzy wszystkimi jonami obecnymi w wodzie o miejsca aktywne żywicy. Badania pilotowe wykonane w Pasco Country wykazały, że bardzo wysoka sprawność usuwania siarczkw była osiągnięta przy jednoczesnym 50÷60% obniżeniu OWO [7].

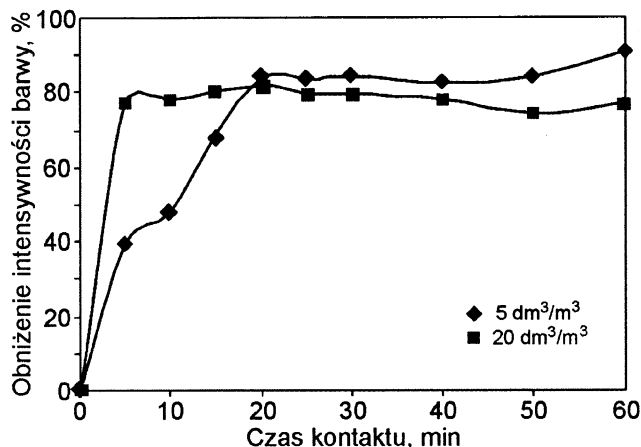
Obecnie pracują dwie stacje uzdatniania wody wykorzystujące proces MIEX[®]DOC, tj. Wanneroo (WA) o wydajności 12 tys. m³/d i Pleasant (SA) o wydajności 2,5 tys. m³/d. Porównanie wyników pracy dwóch ciągów technologicznych MIEX[®]-Alum i konwencjonalnej koagulacji siarczanem glinu w Wanneroo Ground Water Treatment Plant wykazało, że proces MIEX[®]-Alum zużywał o 45% koagulantu mniej, obniżał RWO o ponad 24%, zapotrzebowanie na chlor o 18%, a stężenie THM o 56% lepiej niż klasyczna koagulacja.

Pewnym problemem procesu MIEX[®]DOC jest odzysk żywicy oraz unieszkodliwianie ścieków z jej regeneracji. Straty żywicy, które początkowo wynosiły 4,2 dm³ na 1000 m³ uzdatnionej wody, poprzez optymalizację procesu obniżono do 3 dm³/1000 m³ [8].

W badaniach nad usuwaniem zanieczyszczeń organicznych z wody powierzchniowej (Oława) ujmowanej przez zakład uzdatniania Mokry Dwór we Wrocławiu metodą MIEX[®]DOC wykazano, że dawka optymalna żywicy MIEX[®] wynosiła 10 dm³/m³ wody, przy czasie kontaktu 20 min. W badaniach tych uzyskano obniżenie zawartości OWO z 5,6 gC/m³ do 2,0 gC/m³ (rys. 4), intensywności barwy z 9,0 gPt/m³ do 1,6 gPt/m³ (rys. 5) oraz absorbancji w UV_{254nm} z 0,148 do 0,030. Koagulacja tej wody przeprowadzona przy pomocy koagulantu glinowego PAC 16 wymagała dawki 6,7 gAl/m³ i spowodowała obniżenie zawartości OWO do 4,3 gC/m³, intensywności barwy do 7,7 gPt/m³ i absorbancji w UV_{254nm} do 0,094. Stosując wstępne podczyszczenie wody optymalnymi dawkami żywicy MIEX[®], a następnie koagulację (PAC 16) nie uzyskano poprawy wyników.



Rys. 4. Sprawność usuwania OWO z wody z rzeki Oławy przy pomocy żywicy MIEX[®]



Rys. 5. Sprawność obniżania intensywności barwy wody z rzeki Oławy przy pomocy żywicy MIEX[®]

We wstępnych badaniach nad oczyszczaniem wody bardzo miękkiej (zasadowość og. – 0,2 val/m³, barwa – 48,4 gPt/m³, utlenialność – 10,4 gO₂/m³, absorbancja w UV_{254nm} – 0,311) zastosowano klasyczną metodę koagulacji siarczanem glinu, porzedzoną alkalizacją wapnem. Optymalna dawka siarczanu glinu wynosiła 120 g/m³, a wapna 27 gCaO/m³. W wyniku uzyskano obniżenie utlenialności wody do 3,4 gO₂/m³, intensywności barwy do 5,9 gPt/m³ oraz wzrost twardości wody do 3,6 °tw. Zastosowanie żywicy MIEX[®] w dawce 5 dm³/m³ obniżyło intensywność barwy wody do 4,8 gPt/m³, utlenialność do 2,7 gO₂/m³ i absorbancję w UV_{254nm} do 0,035.

Podsumowanie

Innowacyjny proces MIEX[®]DOC może być stosowany do oczyszczania wód powierzchniowych i infiltracyjnych o wysokiej barwie i dużym stężeniu rozpuszczonego węgla organicznego. W procesie wymiany jonowej usuwana jest z wody frakcja niskocząsteczkowych anionowych związków organicznych. Zaletami tego procesu są łatwość stosowania do oczyszczania wód o różnicowanej jakości, możliwość stosowania w różnych miejscach układu technologicznego (przed lub po koagulacji), zdolność przystosowania do zmian warunków uzdatniania, prosta regeneracja. W wyniku wysokiej sprawności procesu możliwe jest obniżenie dawek koagulantów, a nawet pominięcie procesu koagulacji, przedłużenie cykli filtracyjnych, wydłużenie czasu pracy kolumn węgla aktywnego, obniżenie dawek dezynfektantów, a przez to obniżenie zawartości niepożądanych produktów dezynfekcji w wodzie.

Ważnym elementem procesu MIEX[®]DOC są koszty, na które składają się koszty eksploatacyjne (koszt ubytku żywicy i chemikaliów do jej regeneracji), a także koszty zagospodarowania ścieków poregeneracyjnych i koszty energii. Najwyższe poniesione koszty wynikają ze strat żywicy. Czynnikiem ten związany jest z projektem zakładu uzdatniania i nie jest zależny od pozycji procesu MIEX[®]DOC w układzie uzdatniania wody. Wynika on ze ścierania ziaren żywicy podczas mieszania, pompowania i obciążenia hydraulicznego separatora. Straty żywicy są mniejsze niż 0,1% żywicy zasilającej separator. Straty szacowane są na 3÷5 dm³ zsedymetowanej żywicy na 1000 m³ wody oczyszczanej w separatorze przy obciążeniu 7÷10 m³/m²h. Drugim poważnym wydatkiem są chemikalia do regeneracji żywicy. Ubytek soli jest minimalizowany przez

jej powtórne użycie. Krotność wtórnego użycia solanki zależy od jakości wody zasilającej i wydajności zakładu uzdatniania wody. Szacunkowe zużycie soli wynosi 50+300 kgNaCl/1000 m³. Koszt korekty pH solanki jest niewielki. Koszty zagospodarowania ścieków zależne są od rodzaju odbiornika. Objętość ścieków poregeneracyjnych wynosi 200+300 dm³ na 1000 m³ wody oczyszczonej, przy stężeniu ścieków 30 kgC/m³. Zużycie energii wynosi 50 kW na 1000 m³ wody.

LITERATURA

1. Brochure issued by Orica Watercare. A Division of Orica Australia Pty Ltd.
2. M. SLUNJSKI, M. BOURKE, B. O'LEARY: MIEX[®]DOC process for removal of humics in water treatment. *www.miexresin.com*.

3. M. SLUNJSKI, K. CADEE, J. TATTERSALL: MIEX[®] resin water treatment process. *www.miexresin.com*.
4. M. BOURKE, E. HAMM: Application of magnetized anion exchange resin for removal of DOC at Coldiron Watkins Memorial Water Treatment Plant in Danville, KY. *www.miexresin.com*.
5. C. PELEKANI, M. DRIKAS, D. BURSILL: Application of direct filtration to MIEX[®] treated river Murray water. *www.miexresin.com*.
6. M. BOURKE: Use of a continuous ion exchange process (MIEX[®]) to remove TOC and sulfides from Florida water supplies. *www.miexresin.com*.
7. G. BUDD, P. HARGETTE, J. EDWARDS: Magnetized ion exchange (MIEX[®]) an emerging process for control of disinfection by-products and optimizing coagulation. *www.miexresin.com*.
8. H. M. MUNTISOV, M. CHAPMAN, G. FINLAYSON, N. JOHNSTON, M. GREEN: A review of new drinking water treatment technology in Australia. *Water Treatment*, 2003, No. 2.

Slunjski, M. Biłyk, A., Celer, K. Removal of Organic Substances from Water onto Macroporous Anion Exchange MIEX[®] Resins with Magnetic Components. *Ochrona Środowiska* 2004, Vol. 26, No. 2, pp. 11–14.

Abstract: A recent approach to the problem of organic carbon (TOC, DOC) removal from aqueous solutions involves strong-base anion-exchange resins, the MIEX[®] resin being one of those. The magnetic components of the MIEX[®] – when added in suspended form into solutions containing negatively charged DOC ions – exchange them for the chloride ions present in the active sites. As a result, the DOC level in the water decreases, and the concentration of chlorides slightly increases. The exhausted resin is regenerated in a brine solution. The MIEX[®]DOC process can be included into the treatment train as a prior step to other treatment processes, or as a final step for the polishing of conventionally treated water. The objective of the study

reported on in this paper was to compare the treatment effects obtained with the MIEX[®]DOC process and conventional alum coagulation. Hence, with MIEX[®]DOC the coagulant dose was by 45% lower, the reduction in DOC was by over 24% more effective, the reduction in the chlorine demand of the water was by 18% higher, and the removal of THM was more efficient by as much as 56%. When the MIEX[®]DOC process follows coagulation, this is concomitant with the extension of the filtration cycles, a reduction in membrane fouling, and a limited content of disinfection by-products. When applied to the treatment of high-colour and high-TOC soft water, the MIEX[®]DOC process yields an 80 to 90% reduction of both the pollutants without increasing the alkalinity level or including coagulation into the treatment train.

Keywords: Anion-exchange resin, MIEX[®], total organic carbon, dissolved organic carbon, water treatment.