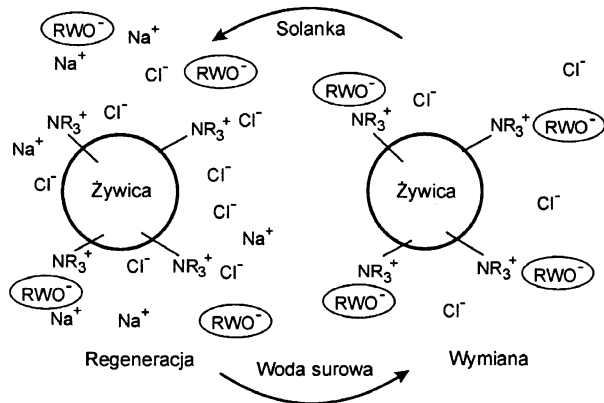


Marek Molczan, Andrzej Biłyk, Marin Slunjski, Tomasz Siciński, Joanna Stróż

Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®] DOC

Usunięcie związków organicznych z wody przeznaczonej do spożycia do jak najniższego poziomu staje się coraz pilniejszym zadaniem technologicznym, głównie z uwagi na powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji. Obok klasycznych procesów jednostkowych oczyszczania wody, obiecującą jest nowa technologia MIEX[®] DOC [1], zaproponowana przez firmę Orica Watercare [2]. Metoda ta wykorzystuje specyficzne właściwości poliakrylowej, makroporowatej, silnie zasadowej żywicy anionowymiennej MIEX[®] (Magnetized Ion Exchange resin), cechującej się wysoką zawartością czworzędujących grup amoniowych w cząsteczce oraz obecnością składnika magnetycznego, który umożliwia skuteczne i szybkie odseparowanie żywicy od oczyszczanej wody. Żywica wymienia zawarte w wodzie aniony, w tym jonowe formy rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), na jony chlorkowe. Drobną granulacją żywicy (2+5-krotnie mniejsza niż typowych jonitów) zwiększa dostępność do miejsc aktywnych, przez co jest bardzo skuteczna w usuwaniu ujemnie zjonizowanych cząsteczek związków organicznych. Zasadę działania żywicy ilustruje rysunek 1.



Rys. 1. Schemat działania żywicy MIEX[®]

Ocena przydatności tej metody do oczyszczania wody wymaga w pierwszej kolejności wykonania badań technologicznych w postaci testów naczyniowych. Standardową procedurę testów kinetycznego, symulacyjnego oraz koagulacji, na przykładzie wody powierzchniowej, ujęmowanej przez Zakład Produkcji Wody „Mokry Dwór” we Wrocławiu, zaprezentowano w pracy [3]. Otrzymane wyniki pozwoliły na wstępną

ocenę przydatności procesu MIEX[®] DOC do oczyszczania badanej wody. Stwierdzono, że proces ten był skuteczniejszy w usuwaniu organicznych domieszek wody niż koagulacja. Jego zastosowanie pozwoliło na obniżenie dawki koagulantu do minimum wynikającego z potrzeby zmniejszenia mętności wody. Zoptymalizowanie współdziałania procesu wymiany jonowej oraz koagulacji powinno pozwolić na obniżenie oraz ustabilizowanie poziomu zanieczyszczenia organicznego wody, co korzystnie wpłynie na pracę złożeń sorpcyjnych, stwarzając warunki do wydłużenia cyklu ich pracy.

Wyniki testów naczyniowych nie stanowią jednak wystarczającej podstawy do zaprojektowania instalacji technicznej. Wiedzę niezbędną do wykonania projektu dają dopiero badania pilotowe. Warunki prowadzenia badań pilotowych, takie jak zakresy wartości:

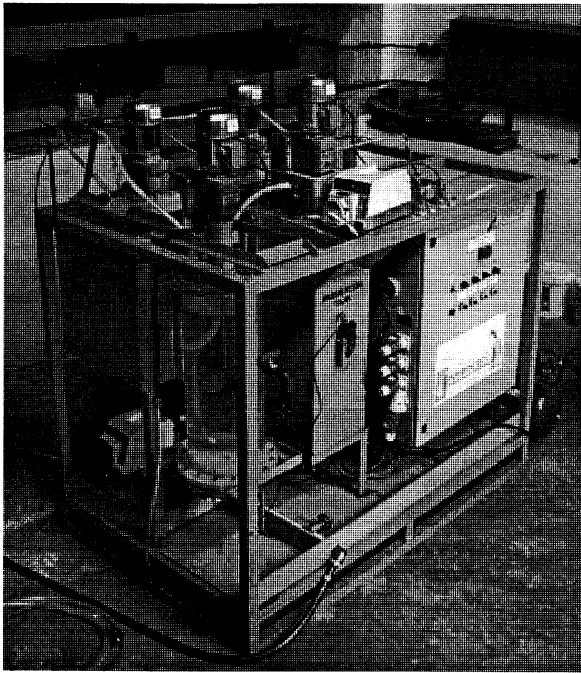
- czasu kontaktu żywicy z wodą,
 - zawartości żywicy w reaktorze,
 - krotności wymiany objętości żywicy (BV – bed volumes),
- oraz zakres badań towarzyszących wynikają z ustaleń dokonanych na etapie testów naczyniowych [3].

Celem badań przedstawionych w pracy, w znacznie większym stopniu niż uzyskanie efektu technologicznego, było zapoznanie się z nową technologią, przesłедzenie procedur badawczych oraz określenie możliwych obszarów dalszych badań.

Przedmiot i metodyka badań

Badania pilotowe nad oczyszczaniem wody w procesie MIEX[®] DOC przeprowadzono w Zakładzie Produkcji Wody „Mokry Dwór” we Wrocławiu (marzec–kwiecień 2005 r.). Badania miały m.in. na celu określenie możliwości oczyszczania w tym procesie silniej zanieczyszczonych wód ujęmowanych podczas spływów wiosennych. Przedmiotem badań była mieszanina wód z Oławy i Nysy Kłodzkiej. Stacja pilotowa (rys. 2), dostarczona przez firmę Orica Watercare, działała w ruchu półautomatycznym, co oznaczało wymóg codziennego dozoru w celu przeprowadzenia regeneracji żywicy i utrzymania parametrów pracy instalacji. Schemat stacji ilustruje rysunek 3, a podstawowe parametry jej pracy zestawiono w tabeli 1.

Komory reakcji zasilano wodą surową w ilości 500 dm³/h. Żywicę oddzielano od wody oczyszczonej w osadniku. Czas przetrzymania zarówno w komorach reakcji (kontaktorach), jak i w osadniku, był stały i wynosił 30 min. Wydzieloną w osadniku żywicę recykulowano do komór reakcji, przy czym 4+8% tego strumienia trafiało do zbiornika regeneracji.



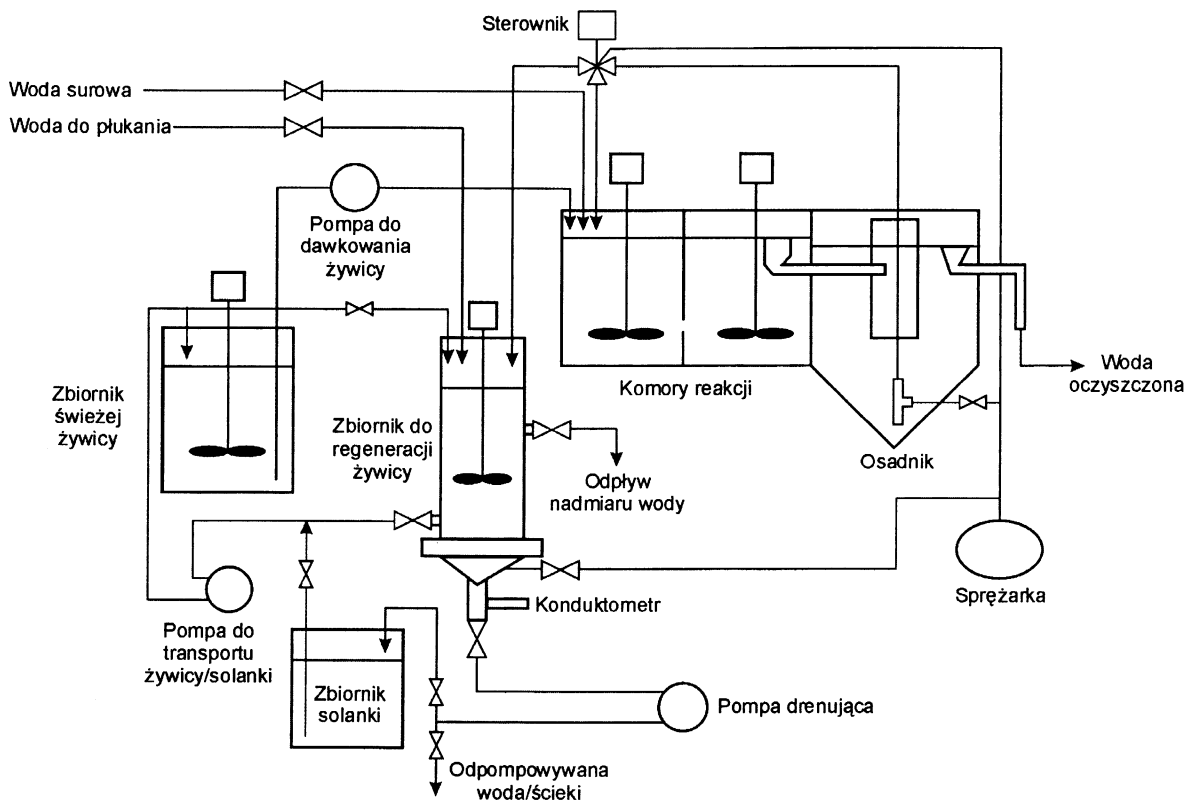
Rys. 2. Widok ogólny stacji pilotowej

Wynikający stąd ubytek żywicy uzupełniano precyzyjnie przy pomocy świeżej żywicy. Raz w ciągu doby regenerowano zawartość zbiornika regeneracji, po czym przepompowano ją do zbiornika świeżej żywicy. Regenerację przeprowadzono 12% roztworem chlorku sodu, przy czym na ogólną objętość roztworu wynoszącą 2,5+3,0 objętości regenerowanej żywicy, świeży roztwór NaCl stanowił 0,3+1,0 objętości żywicy, zaś resztę – częściowo zużyta solanka z poprzednich regeneracji.

Tabela 1. Parametry pracy instalacji pilotowej

Parametr, jednostka	Zakres wartości
Rodzaj wody, –	powierzchniowa
Czas prowadzenia badań, –	01-03–02-04-2005
Natężenie przepływu wody, dm^3/h	500
Czas kontaktu w komorach reakcji, min	30
Zawartość żywicy, cm^3/dm^3	10÷20 (29)
Krotność wymiany objętości żywicy, dm^3/dm^3	1000÷3000
Strumień regeneracji, %	4÷8
Zawartość żywicy w leju osadnika, cm^3/dm^3	60÷150
Zawartość świeżej żywicy, cm^3/dm^3	180÷240
Natężenie przepływu świeżej żywicy, cm^3/min	21÷38
Zużycie NaCl do regeneracji żywicy ogółem, dm^3/dm^3	2,5÷3,0
Zużycie świeżego NaCl do regeneracji żywicy, dm^3/dm^3	0,3÷1,0
Częstość regeneracji, 1/d	1

Badaniom analitycznym poddano średniodobowe próbki wody surowej i oczyszczonej. Zakres analiz obejmował absorbancję w UV ($\lambda=254 \text{ nm}$), barwę, zawartość RWO, utleniałość, mętność, pH, przewodność właściwą oraz stężenie anionów. Oznaczenia wykonano zgodnie z PN, przy czym zawartość RWO oznaczono wg Standard Methods [4]. Sporadycznie określono też rozkład ciężarów cząsteczkowych substancji organicznych (w próbkach wejściowych i wyjściowych) metodą chromatografii wykluczania (SEC – Size Exclusion Chromatography). Regularnie wykonywano testy naczyniowe koagulacji zanieczyszczeń wody surowej i oczyszczonej, z zastosowaniem koagulantów glinowych. Całość prac przeprowadzono zgodnie z zaleceniami producenta żywicy [5].



Rys. 3. Schemat działania instalacji pilotowej

Parametry procesu MIEX[®]DOC

Oprócz czasu kontaktu, który w badaniach miał wartość stałą, do podstawowych parametrów procesu MIEX[®]DOC należy zaliczyć zawartość żywicy w komorach reakcji oraz krotność wymiany objętości żywicy. Wartości czasu kontaktu oraz zawartości żywicy wiążą się bezpośrednio z szybkością reakcji wymiany zawartych w wodzie jonowych form RWO na jony chlorkowe żywicy. Wartości tych parametrów powinny być tak dobrane, aby możliwe było usunięcie z wody zdecydowanej większości ładunku RWO zdolnego do wymiany na żywicę. Ustalony w badaniach czas kontaktu wyznacza gabaryty komór reakcji, co przy założeniu stałego przepływu wody oznacza praktyczny brak możliwości regulowania wartości tego parametru w pełnoteknicznej instalacji. Inaczej jest w wypadku zawartości żywicy w komorze reakcji. Wartość tego parametru może być płynnie zmieniana i dostosowana do zmieniającej się charakterystyki zanieczyszczeń obecnych w wodzie zasilającej stację. Badania pilotowe, które – w przeciwieństwie do testów naczyniowych – prowadzone są przy zmieniającym się poziomie zanieczyszczenia wody, pozwalają na wyznaczenie zakresu zalecanej zawartości żywicy.

Krotność wymiany żywicy opisuje wielokrotność objętości oczyszczanej wody w stosunku do zastosowanej objętości żywicy. Typowy zakres wartości tego parametru dla procesu MIEX[®]DOC mieści się w granicach 1000+2000. Pożądane jest aby żywica pracowała przy możliwie wysokiej krotności wymiany, jednak gwarantującej usuwanie substancji organicznych na wymaganym poziomie. Wysoka wartość krotności wymiany oznacza małą objętość żywicy kierowanej do regeneracji, a co za tym idzie – niższe koszty regeneracji. W pewnym uproszczeniu można ten parametr uznać za wskaźnik pojemności żywicy w stosunku do substancji organicznych usuwanych z oczyszczanej wody na zadanym poziomie. Podobnie jak zawartość żywicy, wartość krotności wymiany może być płynnie regulowana i dostosowywana do zmieniającego się poziomu zanieczyszczenia wody.

Możliwość niemal dowolnego kształtowania parametrów procesu MIEX[®]DOC, związanych z szybkością reakcji oraz pojemnością na usuwane substancje, daje okazję do płynnego sterowania tym procesem. Należy podkreślić, że operowanie zawartością żywicy powinno być reakcją raczej na zmiany jakości wody (RWO), natomiast wartość krotności wymiany powinna postępować za zmianami ilościowymi. Przy dużym doświadczeniu w operowaniu procesem oraz otrzymując dane dotyczące charakterystyki wody z pewnym wyprzedzeniem, można starać się o utrzymanie względnie stabilnej zawartości substancji organicznych w odpływie z instalacji.

Podstawowym warunkiem służącym do utrzymania stałych parametrów pracy stacji jest precyzyjne uzupełnianie żywicy kierowanej do regeneracji żywicą zregenerowaną. W wypadku konieczności zmiany zawartości żywicy równowaga ta musi być na pewien czas naruszona, aż do uzyskania żądanej wartości. Podstawą kontroli nad strumieniami żywicy w układzie jest z kolei stabilna praca osadnika. Skuteczne sterowanie procesem możliwe jest tylko wtedy, gdy zawartość żywicy zawracanej z leja osadnika jest stale kontrolowana i najlepiej, gdy ma wartość stałą. Wartością krotności wymiany steruje się poprzez dobór odpowiedniej dla danego przepływu wody ilości żywicy kierowanej do regeneracji.

Wyniki testów naczyniowych [3] narzuciły zakresy zmienności dwóch podstawowych parametrów procesowych w badaniach

pilotowych (w nawiasach podano wartości zalecane dla badanej wody przez producenta żywicy):

- zawartość żywicy: 10+20 (20) cm³/dm³,
- krotność wymiany żywicy: 1000+3000 (1300).

Trzecim ze zmieniających się czynników, decydujących o przebiegu procesu, była charakterystyka jakości dopływającej wody surowej. Z uwagi na ten czynnik, czas miesięcznych badań okazał się zbyt krótki, aby możliwe było dokładne przebadanie wpływu zarówno zawartości żywicy, jak i krotności jej wymiany na przebieg procesu. Co prawda przebadano zarówno pełny (założony) zakres steżeń żywicy, jak i krotności wymiany, niemniej nie mogąc zmieniać obu parametrów jednocześnie wraz ze zmieniającą się charakterystyką dopływu, w pierwszej kolejności skupiono się na testowaniu zawartości żywicy w układzie, przy względnie stabilnej wartości krotności wymiany wynoszącej przeciętnie 1200+1400 (zgodnie z zaleceniami dostawcy żywicy). Wartość tego ostatniego parametru podnoszono lub obniżano w stosunku do podanego zakresu tylko w krótkich przedziałach czasu.

Uznając, że na przebieg procesu wpływ mają trzy główne czynniki, tj. zawartość żywicy, krotność wymiany oraz charakterystyka i poziom zanieczyszczenia wody, cały 33-dobowy czas badań podzielono na 10 faz w taki sposób, aby w ramach każdej z nich warunki pracy instalacji były względnie stabilne. Szczegółową charakterystykę poszczególnych faz zawarto w tabeli 2 oraz na rysunku 4. W zaproponowanym podziale liczba rzymska oznacza stałość zawartości żywicy, zaś dodatkowe oznaczenie literowe również względną stabilność pozostałych dwóch czynników.

Dyskusja wyników badań

Wartości wskaźników zanieczyszczenia wody surowej i oczyszczonej w całym cyklu badań pilotowych procesu MIEX[®]DOC pokazano na rysunku 5. Wyróżniono trzy poziomy zanieczyszczenia wody surowej:

- niski: 1+18 d (fazy Ia–IIIa),
- wysoki: 19+24 d (fazy IIIb–IVa),
- średni: 25+33 d (fazy IVb–IVd).

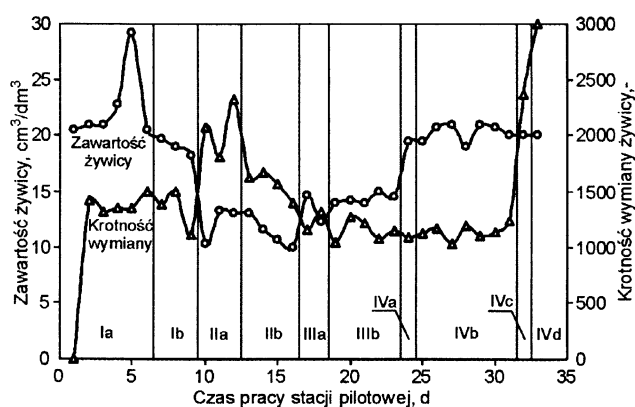
Woda o niskim poziomie zanieczyszczenia

W czasie pierwszych 18 dób pracy stacji pilotowej woda surowa cechowała się niskim poziomem zanieczyszczenia, w tym zanieczyszczenia organicznego. Absorbancja w UV₂₅₄ nm zazwyczaj nie przekraczała 10, barwa była poniżej 20 gPt/m³ (przeważnie nawet poniżej 15 gPt/m³), RWO nieznacznie przekraczało 3 gC/m³, a utlenialność była poniżej 3 gO₂/m³. Niska była też mętność wody (2+4 NTU). Temperatura wody dopływającej wykazywała powolną tendencję rosnącą w granicach 0,6+2,0 °C.

Parametry procesu zmieniano w tym czasie w szerokich granicach, tj. zawartość żywicy w przedziale 10+29 cm³/dm³ oraz krotność wymiany objętości żywicy w zakresie od 1200 do 2300. Mimo to nie zaobserwowano istotnych różnic w przebiegu usuwania zanieczyszczeń organicznych. Widać to wyraźnie na rysunku 5, zwłaszcza w odniesieniu do absorbancji w UV i RWO. Wartości tych wskaźników w odpływie były względnie stabilne, bez względu na nieznaczne zmiany w dopływie oraz poważnie zmieniające się parametry procesu. Nieco mniej stabilnie kształtowały się wartości barwy i utlenialności,

Tabela 2. Charakterystyka etapów badań pilotowych

Faza pracy instalacji	Przedział czasu badań d	Zawartość żywicy cm^3/dm^3	Krotność wymiany żywicy	Strumień regeneracji %	Opis procesu
Ia	1+6	20±29 (śr. 22,5)	0÷1500 (śr. 1400)	4	rozruch instalacji, duża zmienność parametrów pracy
Ib	7+9	19	1300	4	stabilne parametry pracy instalacji, względnie stabilne (niskie) zanieczyszczenie wody
IIa	10+12	12,2	1800+2300 (śr. 2050)	5	stabilna (niska) zawartość żywicy, duża zmienność i podwyższonarotność wymiany, stabilne (niskie) zanieczyszczenie wody
IIb	13+16	11,3	1550	6+8	stabilna (niska) zawartość żywicy, lekko zmienna i przeciętnarotność wymiany, stabilne (niskie) zanieczyszczenie wody
IIIa	17+18	13,4	1250	8	stabilna (średnia) zawartość żywicy, stabilna (średnio niska)rotność wymiany, niskie zanieczyszczenie wody
IIIb	19+23	14,4	1150	8	stabilna (średnia) zawartość żywicy, stabilna (niska)rotność wymiany, rosnące (wysokie) zanieczyszczenie wody
IVa	24	19,5	1100	6	stabilna (wysoka) zawartość żywicy, stabilna (niska)rotność wymiany, wysokie zanieczyszczenie wody
IVb	25+31	20,3	1150	5	stabilna (wysoka) zawartość żywicy, stabilna (niska)rotność wymiany, średnie zanieczyszczenie wody
IVc	32	20	2400	0	stabilna (wysoka) zawartość żywicy, rosnąca (wysoka)rotność wymiany, średnie zanieczyszczenie wody
IVd	33	20	3000	0	stabilna (wysoka) zawartość żywicy, rosnąca (bardzo wysoka)rotność wymiany, średnie zanieczyszczenie wody



Rys. 4. Zmienność zawartości i krotności wymiany objętości żywicy w poszczególnych fazach pracy stacji pilotowej

w wypadku których można też zauważyć reakcję na niekorzystne wartości parametrów procesu.

Biorąc pod uwagę wszystkie elementy decydujące o przebiegu procesu można stwierdzić, iż warunki najkorzystniejsze do skutecznego usuwania zanieczyszczeń organicznych panowały w fazie Ib, a najbardziej niesprzyjające były w fazie IIa, w której – przy wysokiej krotności wymiany – zastosowano niski poziom zawartości żywicy. Można dopatrzeć się pewnego wpływu niekorzystnych warunków procesu na wartości barwy (spadek skuteczności usuwania z 64% do 53%) i utlenialności (spadek z 56% do 48%) (rys. 6), natomiast w odniesieniu do absorbancji w UV oraz RWO efektu takiego nie stwierdzono.

W czasie, gdy badana woda cechować się będzie stabilnym i niskim poziomem zanieczyszczenia organicznego możliwe będzie utrzymywanie zawartości żywicy na niskim poziomie ($10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$) oraz wysokich (powyżej 2000) wartości krotności jej wymiany. Takie wartości parametrów procesu wpłyną pozytywnie na jego ekonomikę, bez pogorszenia efektów oczyszczania wody. W wodzie oczyszczonej możliwe będzie utrzymanie wartości absorbancji w $\text{UV}_{254 \text{ nm}}^1 \text{ m}$ na poziomie 5,

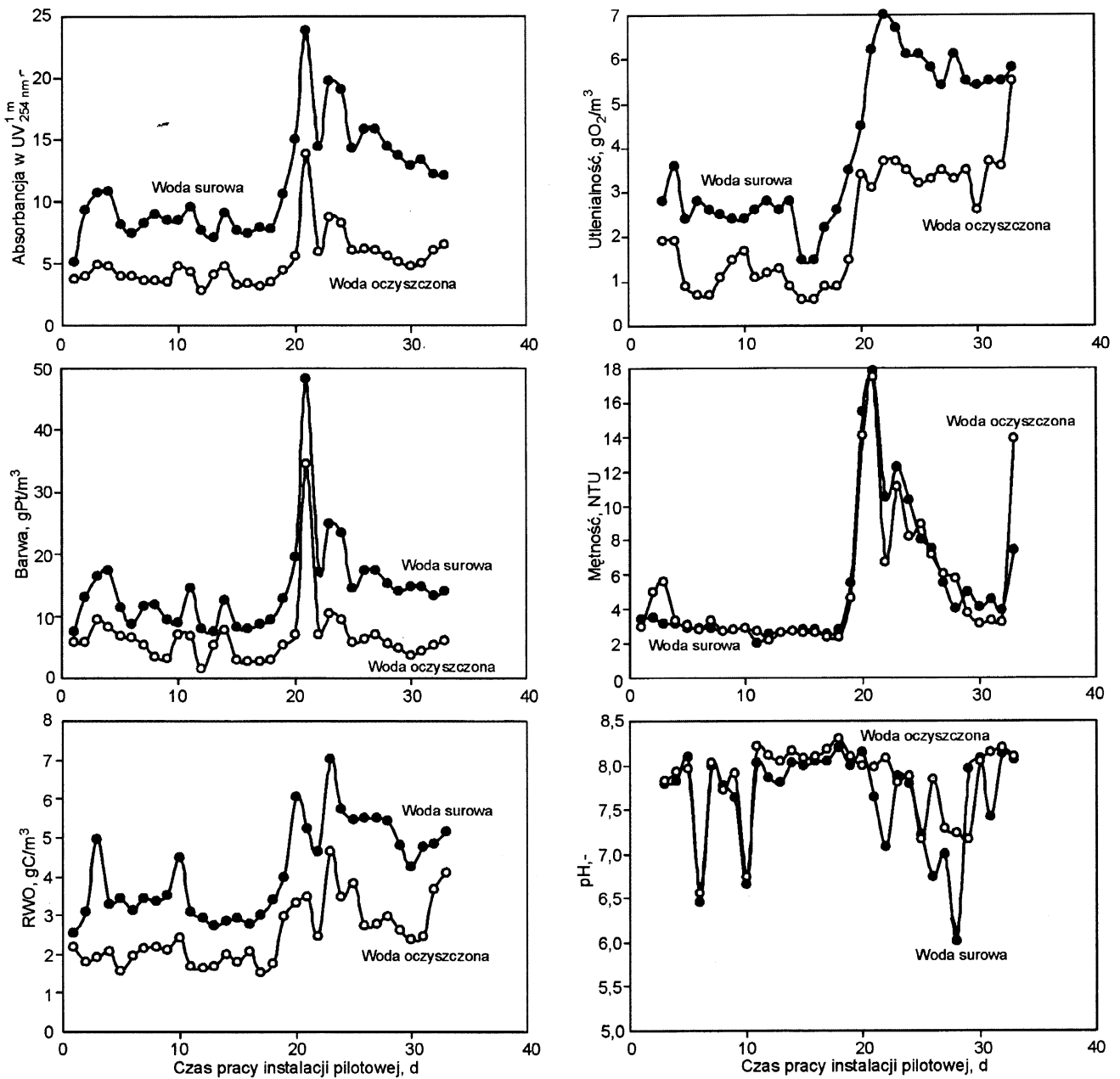
RWO na poziomie $2 \text{ gC}/\text{m}^3$, barwy poniżej $10 \text{ gPt}/\text{m}^3$, a utlenialności na poziomie $1,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Niska temperatura wody, nawet poniżej $1 \text{ }^\circ\text{C}$, nie miała wpływu na przebieg procesu MIEX[®] DOC.

Woda o wysokim poziomie zanieczyszczenia

Pomiędzy 19 i 24 dobą pracy stacji pilotowej zaobserwowano pogorszenie jakości wody surowej, związane ze spływem wód roztopowych. Najwyższe wartości absorbancji w $\text{UV}_{254 \text{ nm}}^1 \text{ m}$ (24) i barwy ($48 \text{ gPt}/\text{m}^3$) zanotowano w 21 dobie, utlenialności ($7 \text{ gO}_2/\text{m}^3$) w 22 dobie, a RWO ($7 \text{ gC}/\text{m}^3$) w 23 dobie pracy instalacji. Mętność wody sięgała w tym czasie 18 NTU. Temperatura wody surowej wzrosła do wartości $2,4+5,0 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pomimo korzystnych wartości parametrów procesu – zawartość żywicy w komorze reakcji $15+20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, krotność wymiany $1100+1300$ – zaobserwowano pogorszenie jakości wody oczyszczonej (rys. 6). Zawartość RWO przekroczyła $3 \text{ gC}/\text{m}^3$, a okresowo nawet $4 \text{ gC}/\text{m}^3$. Barwa – wyjąwszy jeden wysoki pomiar ($34,5 \text{ gPt}/\text{m}^3$) – utrzymywała się na poziomie $10 \text{ gPt}/\text{m}^3$. Podobnie absorbancja w $\text{UV}_{254 \text{ nm}}^1 \text{ m}$ – z wyjątkiem pojedynczego punktu pomiarowego (14) utrzymywała się w zakresie wartości $5+10$. Utlenialność wody osiągnęła względnie stabilną wartość $3,5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Proces MIEX[®] DOC nie zmienił istotnie mętności wody. Jej niewielki wzrost wynikał z obecności w wodzie oczyszczonej ziaren żywicy wynoszonych z osadnika.

Na podniesienie wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego wody oczyszczonej może mieć wpływ zarówno jakościowa zmiana obecnych w wodzie surowej związków organicznych – głównie w aspekcie wielkości i polarności cząsteczeki – jak i sam wzrost ich zawartości. W wypadku pierwszego z tych czynników, efekt poprawy powinno dać zwiększenie zawartości żywicy (tu nie przyniosło to skutku) lub zastosowanie innych procesów wspomagających, jak koagulacja czy sorpcja, co jest szczególnie pożądane, gdy w wodzie występują zanieczyszczenia o dużych ciężarach cząsteczkowych (koagulacja) lub cząsteczki nie mające ładunku



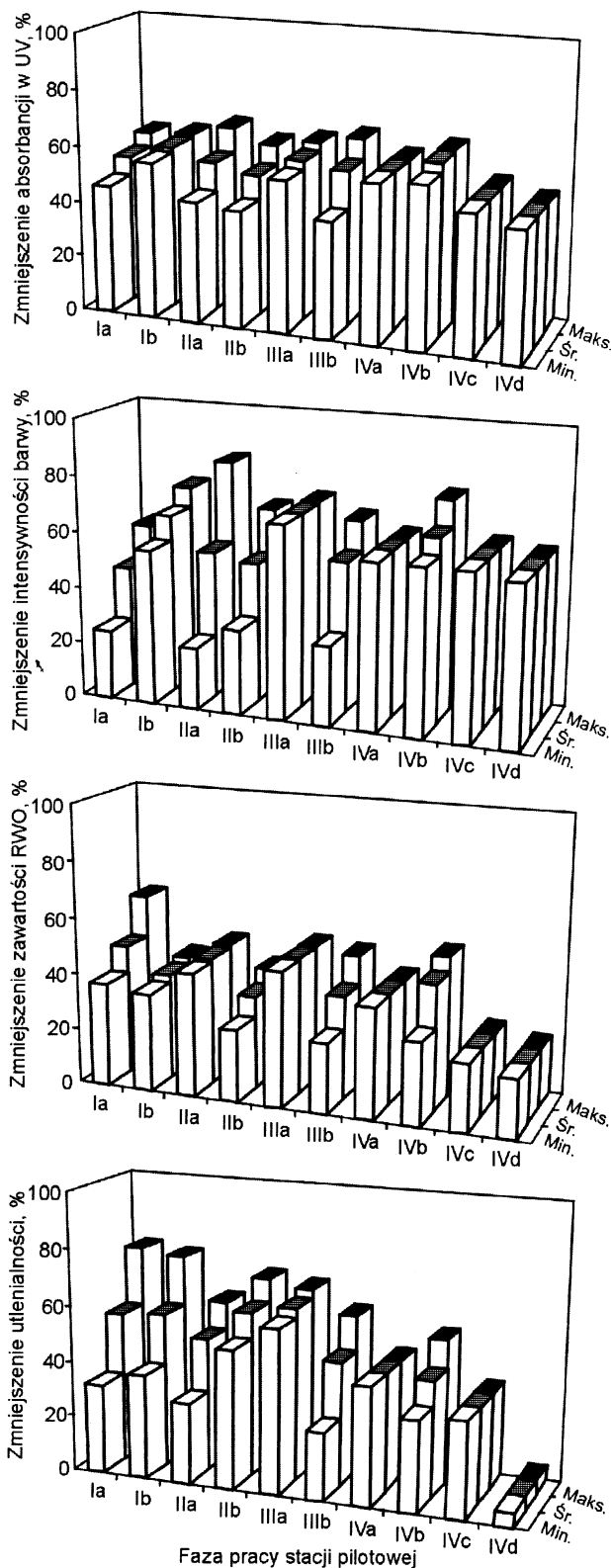
Rys. 5. Wyniki oczyszczania wody w stacji pilotowej

ujemnego (sorpcja). W wypadku wód roztopowych obecność związków wielkocząsteczkowych nie jest zaskakująca, niemniej brak reakcji na wzrost zawartości żywicy należy odczytywać jako sygnał, że nie był to dominujący czynnik wzrostu zanieczyszczenia organicznego wody oczyszczonej. Za czynnik taki należy uznać raczej ograniczoną pojemność żywicy, która daje o sobie znać przy wzroście poziomu zanieczyszczenia wody surowej.

Mimo nieco obniżonej skuteczności usuwania substancji organicznych – wyrażonej stopniem zmniejszenia wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego (rys. 6) – w fazach IIIb–IVa usuwany był około dwukrotnie większy ładunek substancji organicznych, niż w fazach wcześniejszych. Oznacza to, że wyczerpywanie pojemności wymiennej żywicy postępuje szybciej i chcąc utrzymać niskie wartości zanieczyszczeń w wodzie oczyszczonej należy dostosować do tych warunków wartość strumienia regeneracji, co oznacza obniżenie wartości krotności wymiany żywicy. W gestii eksploatatora

stacji oczyszczania pozostaje rozstrzygnięcie, jak daleko warto posunąć się z wyrubowywaniem parametrów procesu MIEX[®]DOC, gdy typowe wartości pozwalają, mimo wszystko, na dotrzymanie norm jakości, a do dyspozycji pozostają inne procesy, które, jak np. koagulacja, będą musiały być zastosowane ze względu na konieczność obniżenia mętności wody. Stanowi to już zagadnienie z zakresu ekonomiki procesu, w aspekcie której należy zawsze dobrze przeanalizować te sytuacje, w których krotność wymiany żywicy miała być niższa niż 1000.

W czasie, gdy badana woda cechować się będzie wysokim, a dodatkowo niestabilnym, poziomem zanieczyszczenia organicznego, należy stosownie do sytuacji dostosowywać zawartość żywicy oraz krotności wymiany do oczekiwań stawianych jakości wody oczyszczonej. Nie należy jednak zapominać o ekonomice procesu, a co za tym idzie – również o możliwościach innych procesów oczyszczania, jak koagulacja i sorpcja. Warto przypomnieć, że proces MIEX[®]DOC



Rys. 6. Zakresy wartości stopnia obniżenia wskaźników zanieczyszczenia wody w kolejnych fazach pracy stacji pilotowej

jest zalecany do wstępnego oczyszczania, i to nie jego przebieg decyduje ostatecznie o jakości wody trafiającej do sieci wodociągowej. Jego rola w czasie okresowych wzrostów poziomu zanieczyszczenia wody jest jednak znaczna, gdyż wraz z koagulacją stabilizuje jakość dopływu do kolejnych etapów oczyszczania.

Woda o średnim poziomie zanieczyszczenia

Pomiędzy 25 i 33 dobą pracy stacji pilotowej zanieczyszczenie organiczne wody ustabilizowało się na poziomie uznanym za średni. Średni poziom barwy wynosił 15 gPt/m^3 , RWO – 5 gC/m^3 , a absorpcji w UV – 13,5. Jedynie wartość utlenialności nie uległa znaczącemu obniżeniu w stosunku do wcześniejszych pomiarów i wynosiła $5,5+6,0 \text{ gO}_2/\text{m}^3$. Temperatura wody surowej mieściła się w zakresie $5,6+8,6 \text{ }^\circ\text{C}$. W całym tym okresie zawartość żywicy w komorach reakcji była stała i wynosiła $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, natomiast krotność wymiany zmieniano stopniowo pod koniec badań od 1150 w fazie IVb, przez 2400 w fazie IVc, do 3000 w fazie IVd.

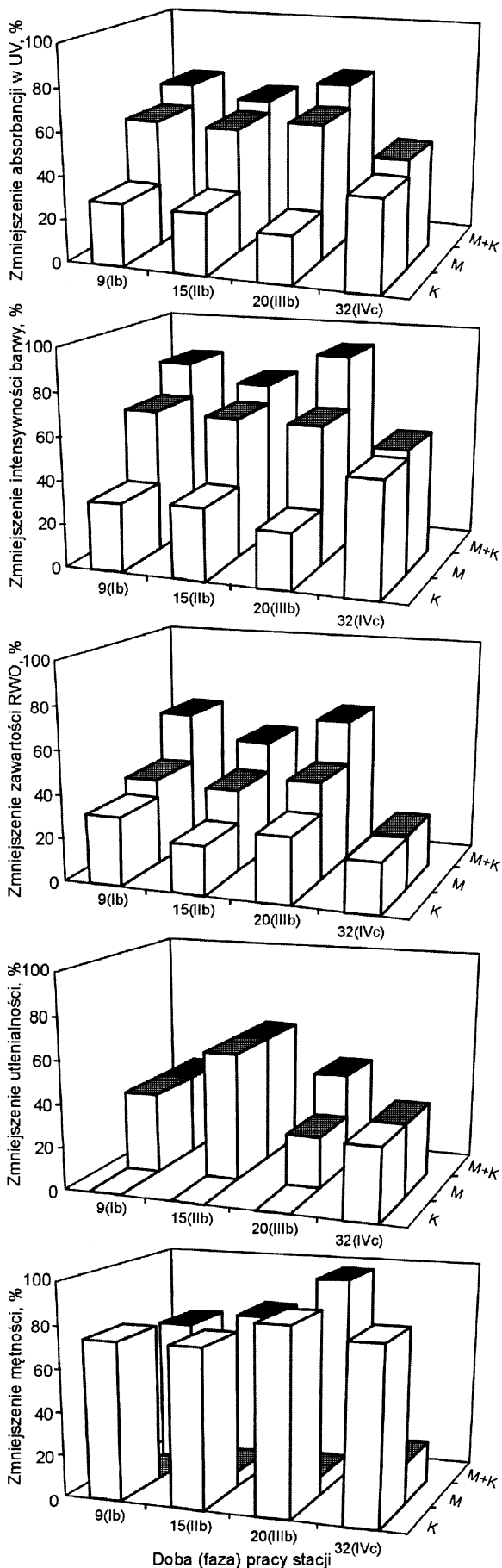
W fazie IVb stopień obniżenia wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego wody uzdatnionej nie odbiegał od zanotowanego we wcześniejszych fazach pracy instalacji (rys. 6). Usuwane ładunki zanieczyszczeń utrzymywały się na podobnie wysokim poziomie, jak w fazach IIIb–IVa, natomiast wartości poszczególnych wskaźników w wodzie uzdatnionej osiągnęły poziom pośredni w stosunku do wcześniejszych obserwacji. Jedynie wartość utlenialności nie zmieniła się wobec zanotowanej przy oczyszczaniu wody o wysokim stopniu zanieczyszczenia. Istotne zmiany stwierdzono natomiast w fazach IVc i IVd, gdy krotność wymiany żywicy wzrosła do 2400, a następnie do 3000. Zdecydowanemu obniżeniu uległa wówczas skuteczność zmniejszenia zawartości RWO (IVc – 24%, IVd – 21%) oraz utlenialności (IVc – 35%, IVd – 5%). W wypadku pozostałych wskaźników zmiany te były mniej spektakularne, choć miały tę samą tendencję (rys. 6). Wyniki te oznaczają, że w wypadku wody o średnim (jak również wysokim) poziomie zanieczyszczenia, nie jest wskazane stosowanie krotności wymiany żywicy przekraczającej 2000, co było możliwe w odniesieniu do wody o niskim poziomie zanieczyszczenia.

Proces MIEX[®] DOC a koagulacja

Żywica MIEX[®] wykazuje wysoką efektywność usuwania RWO o niskich i średnich ciężarach cząsteczkowych, do około 10 kDa [6]. Koagulacja jest skuteczna zwłaszcza w odniesieniu do usuwania średnich i dużych cząsteczek, powyżej 2 kDa [1,3,6]. Stąd wniosek, że sekwencja obu procesów daje możliwość usuwania zanieczyszczeń organicznych w szerszym zakresie, niż dla każdego z tych procesów z osobna.

Wyniki testów naczyniowych procesu MIEX[®]DOC oraz koagulacji wody z Oławy (kwiecień 2004 r.) sugerowały, że domieszki organiczne pozostałe w wodzie po kontakcie z żywicą MIEX[®] nie są usuwane podczas koagulacji [3]. Badania pilotowe nie potwierdziły jednak tej tezy. Testy naczyniowe koagulacji wody surowej i oczyszczonej w instalacji pilotowej procesu MIEX[®]DOC (rys. 7) pozwoliły na sformułowanie następujących uogólnień:

- skuteczność zmniejszania wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego w koagulacji wody surowej była średnio dwukrotnie mniejsza niż w procesie MIEX[®]DOC,
- koagulacja stosowana po kontakcie wody z żywicą MIEX[®] zwiększyła stopień usunięcia zanieczyszczeń organicznych, zwłaszcza w odniesieniu do intensywności barwy (nawet do ponad 80%) oraz RWO (nawet do ponad 60%),
- dawka koagulantu w procesie MIEX[®]DOC–koagulacja była od 20% do 50% mniejsza, niż w wypadku koagulacji stosowanej jako samodzielny proces.



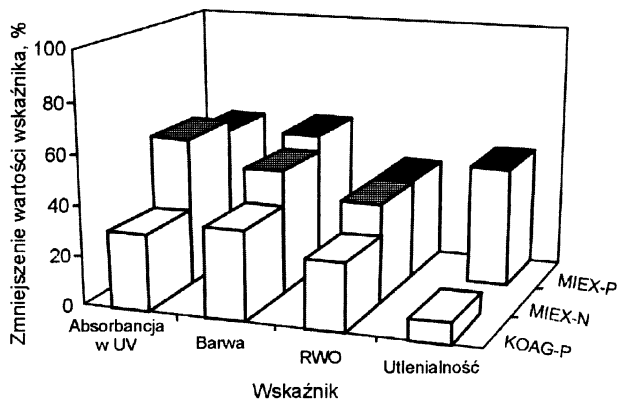
Rys. 7. Skuteczność oczyszczenia wody w procesach koagulacji (K), MIEX[®]DOC (M) oraz w procesie połączonym (M+K)

Sz szczególnie cenny wydaje się wynik usuwania RWO w procesie połączonym, gdy woda osiągnęła poziom wysokiego zanieczyszczenia organicznego (faza IIIb). Dzięki zastosowaniu koagulacji możliwe było wówczas utrzymanie zawartości RWO w wodzie oczyszczonej na poziomie 2 gC/m³. Taka wartość jest już wystarczająco niska, aby woda mogła być bezpiecznie i racjonalnie dezynfekowana, bez konieczności stosowania procesu sorpcji na węglu aktywnym [7].

Podsumowanie

Badania pilotowe procesu MIEX[®]DOC potwierdziły przydatność tej technologii do usuwania substancji organicznych obecnych w wodzie powierzchniowej. Najważniejszymi parametrami tego procesu są czas kontaktu wody z żywicą, zawartość żywicy w komorach reakcji oraz krotność wymiany objętości żywicy. Umiejętne sterowanie wartościami tych parametrów pozwala na kształtowanie poziomu zanieczyszczenia organicznego wody oczyszczonej.

Badania potwierdziły ustalone w testach naczyniowych zakresy zawartości żywicy w komorze reaktora (10+20 cm³/dm³) oraz krotności jej wymiany (1000+2000), przy czym wartość tej ostatniej, w wypadku niskiego poziomu zanieczyszczenia wody, może być nawet wyższa. Potwierdzono również dane o skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody, lokując je na poziomie 50+60% dla barwy i absorbancji w UV i 40% dla RWO (rys. 8, tab. 3). Nie potwierdzono natomiast wniosków z pracy [3], dotyczących nieskuteczności koagulacji w usuwaniu substancji organicznych z wody poddanej procesowi MIEX[®]DOC. Koagulacja, jako proces samodzielny, była zdecydowanie mniej skuteczna w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych, niemniej w połączeniu z wymianą jonową umożliwiła zwiększenie stopnia usunięcia RWO z 40% nawet do około 60%, przy czym nie wyczerpuje to całości związków organicznych podatnych na usuwanie w innych procesach, jak np. sorpcji na węglu aktywnym.



Rys. 8. Porównanie średnich efektów oczyszczania wody w instalacji pilotowej (III 2005 r.) z efektami spodziewanymi w oparciu o testy naczyniowe (IV 2004 r. [3]) (P – badania pilotowe, N – testy naczyniowe)

Tabela 3. Skuteczność żywicy MIEX[®] w testach naczyniowych [3] i w badaniach pilotowych

Źródło danych		Zmniejszenie stopnia zanieczyszczenia wody, %			
		abs. w UV	barwa	RWO	utlen.
Testy naczyniowe	śr.	60	50	40	–
	min.	42	22	24	5
Badania pilotowe	maks.	63	75	61	75
	śr.	55,6	56,5	40,4	48

Pozostałe zagadnienia związane z badaniami i realizacją procesu MIEX[®]DOC, takie jak regeneracja żywicy (podstawa procesu), bilans jonów, analiza SEC, straty żywicy, gospodarka ściekowa, współdziałanie wymiany jonowej z sorpcją itp., będą przedmiotem kolejnych publikacji.

Autorzy dziękują firmie Orica Watercare za udzielenie stacji pilotowej do badań oraz pomoc przy jej uruchomieniu, a także kierownictwu Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o. we Wrocławiu za możliwość przeprowadzenia badań na terenie ZPW „Mokry Dwór”.

LITERATURA

1. M. SLUNJSKI, A. BIŁYK, K. CELER: Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych

żywicach anionowych MIEX[®]. *Ochrona Środowiska*, 2004, nr 2, ss. 11–14.

2. <http://www.miexresin.com>

3. 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, nr 2, ss. 3–7.

4. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. APHA, AWWA, WPCF, Washington 1995.

5. MIEX[®]DOC Resin Process, Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.

6. M. SLUNJSKI, M. BOURKE, B. OLEARY: MIEX[®]DOC process for removal of humics in water treatment. www.miexresin.com.

7. M. MOŁCZAN, J. CZARNIECKA: Rola węgla aktywnego w przygotowaniu wody do dezynfekcji dwutlenkiem chloru. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2000, tom 3, nr 3–4, ss. 389–394.

Mołczan, M., Biłyk, A., Slunjski, M., Siciński, T., Stróż, J. Pilot Investigations into the MIEX[®]DOC Process. *Ochrona Środowiska* 2005, Vol. 27, No. 4, pp. 19–26.

Abstract: From the technological viewpoint, the removal of organic compounds to the lowest possible level from water treated for drinking purposes has taken on a sense of urgency, mainly due to the formation of disinfection by-products. Apart from the conventional unit processes, the new MIEX[®]DOC technology, which is based on the process of ion exchange on magnetized anion-exchange resins, seems to be very promising. To assess the applicability of this method to the purpose of interest, it is necessary to perform technological investigations using jar tests, followed by pilot investigations of the process. This paper includes the results of a pilot study carried out in March 2005 with samples of surface water (from the river Oława) taken in by the Waterworks Mokry Dwór of Wrocław. Particular consideration was given to the specific rules governing this type of study, as well as to the basic process parameters of the process

(contact time, resin content in the system, bed volumes). Owing to a reasonable adoption of the parameter values, it is possible to control the levels of organic pollutants in the treated water. The pilot study has substantiated the jar-test data on the efficiency of organic matter removal from water by the MIEX[®]DOC process, setting it at the level of 50 to 60% for such pollutants as color and UV absorbance, and at the level of 40% for dissolved organic carbon (DOC). The study has not confirmed the conclusion that coagulation fails to be efficient in removing organic substances from water treated by the MIEX[®]DOC mode. Coagulation alone was found to be remarkably less efficient in removing organic pollutants. However, combined with ion exchange, the coagulation process accounted for a rise in the extent of DOC removal from 40% to about 60%. It was shown that this did not mean a decline in the amount of organic compounds easy to remove *via* other processes, *e.g.* sorption on activated carbon.

Keywords: Water treatment, organics removal, ion exchange, MIEX[®] resin.