

Marek Molczan

Wpływ dawki żywicy i czasu kontaktu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX[®] DOC

Usunięcie związków organicznych z wody przeznaczonej do spożycia do jak najniższego poziomu staje się coraz istotniejszym zadaniem technologicznym, głównie z uwagi na powstawanie ubocznych produktów dezynfekcji. Jedną z mniej znanych, a obiecujących, metod realizacji tego zadania jest proces MIEX[®] DOC [1,2] wprowadzony do technologii oczyszczania wody przez firmę Orica Watercare wraz z CSIRO Molecular Science i South Australian Water Corporation [3]. Metoda ta wykorzystuje specyficzne właściwości poliakrylowej, makroporowatej, silnie zasadowej oraz namagnetyzowanej żywicy anionowymiennej MIEX[®] (Magnetized Ion Exchange Resin) do skutecznego usuwania anionowych form rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Żywica wymienia zawarte w wodzie aniony, w tym jonowe formy RWO, na jony chlorkowe. Drobna granulacja żywicy zwiększa dostępność miejsc aktywnych, zwiększając wydajność procesu. Składnik magnetyczny żywicy MIEX[®] pozwala na szybkie i skuteczne odseparowanie wyczerpanego jonitu od oczyszczanej wody. Woda kontaktuje się z żywicą w przepływowej komorze reakcji.

Parametry procesu

Do podstawowych parametrów procesu MIEX[®] DOC należą [2,4]:

- czas kontaktu oczyszczanej wody z żywicą,
- zawartość żywicy w komorze reakcji (dawka żywicy),
- krotność wymiany objętości żywicy.

Krotność wymiany objętości żywicy wiąże się bezpośrednio z pojemnością żywicy na usuwane zanieczyszczenia oraz z dynamiką wyczerpywania tej pojemności. Wartość tego parametru badana jest w warunkach laboratoryjnych w teście naczyniowym, nazywanym symulacyjnym lub wielonaczyniowym [5]. Dawka i czas kontaktu są parametrami kinetyki reakcji wymiany i są one badane wspólnie w teście naczyniowym, określanym mianem kinetycznego [5]. Badania kinetyki powinny stanowić zawsze pierwsze zadanie realizowane w celu stwierdzenia przydatności procesu MIEX[®] DOC do oczyszczania wody pochodzącej z konkretnego źródła. Dawki żywicy oraz czasy kontaktu dobierane są w taki sposób, aby możliwe było usunięcie z wody zdecydowanej większości RWO, zdolnego do wymiany na żywicę. Ustalony w badaniach czas kontaktu określa gabaryty komórki reakcji, co – przy

założeniu stałego natężenia przepływu wody – oznacza praktyczny brak możliwości regulowania wartości tego parametru w pełnotechnicznej 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 oczyszczanej wodzie. Z tego względu wzajemne relacje między czasem kontaktu i dawką żywicy oraz ich wpływ na przebieg usuwania jonowych form RWO mają podstawowe znaczenie w eksploatacji stacji oczyszczania wykorzystujących proces MIEX[®] DOC.

Metodyka badań

Badania przeprowadzono w oparciu o surową wodę powierzchniową, ujmowaną do celów wodociągowych, którą cechowały następujące wartości wskaźników zanieczyszczeń:

- barwa: 74,0 gPt/m³,
- mętność: 3,6 NTU,
- utlenialność: 17,2 gO₂/m³,
- absorbancja w UV_{254nm}: 60,0,
- RWO: 15,4 gC/m³,
- absorbancja specyficzna w UV_{254nm} (SUVA): 3,90,
- żelazo ogólne: 0,36 gFe/m³,
- mangan: nie wykryto,
- azot amonowy: 0,28 gN/m³,
- pH: 7,5.

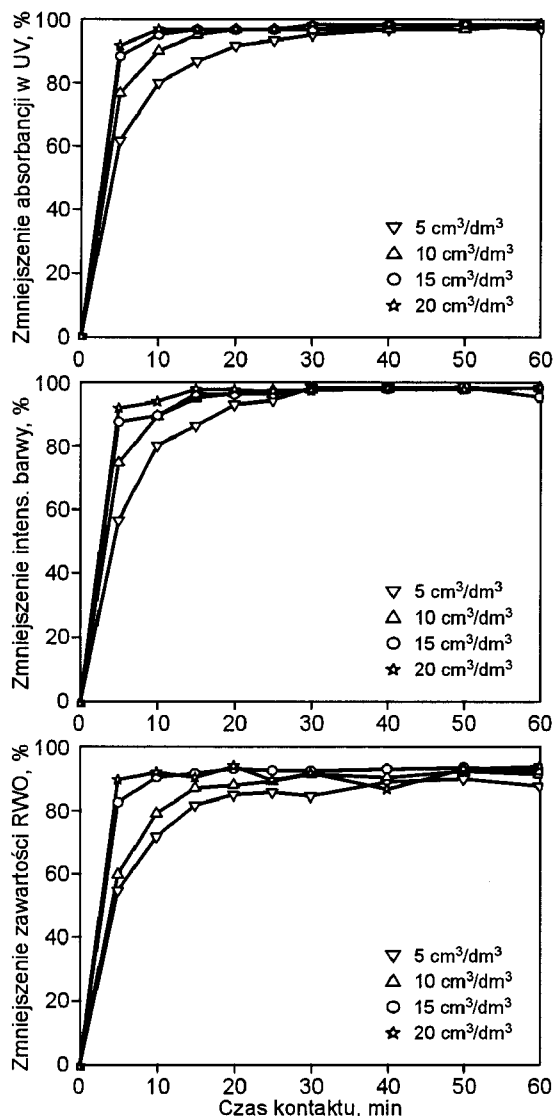
Charakterystyczną cechą badanej wody była wysoka zawartość związków organicznych, w tym nadających wodzie barwę substancji humusowych, przy stosunkowo niskiej mętności wody. Silnie zanieczyszczona organicznie, a jednocześnie klarowna woda stanowiła dobry materiał do badań nad kinetyką usuwania RWO.

Test kinetyczny usuwania domieszek organicznych z wody wykonano zgodnie z metodyką opisaną w pracach [5,6]. Zastosowano typowe dawki żywicy (5 cm³/dm³, 10 cm³/dm³, 15 cm³/dm³, 20 cm³/dm³) oraz czasy kontaktu (do 60 min). Próbkę mieszało w koagulatorze przy prędkości obrotowej mieszadeł 150 obr./min, co zapewniło utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym, równomiernie w całej objętości wody. Przed wykonaniem oznaczeń analitycznych próbki wody przesączono przez filtr membranowy (0,45 μm). Zakres analiz fizyczno-chemicznych obejmował oznaczenie wartości barwy i absorbancji w UV_{254nm} oraz zawartości rozpuszczonego węgla organicznego, które służą do opisu zawartości

domieszków organicznych w wodzie. Analizy wykonywano zgodnie z PN, przy czym zawartość RWO oznaczano wg Standard Methods [7]. RWO oznaczono na analizatorze TOC 5050 Shimadzu, natomiast analizy spektrofotometryczne wykonano przy użyciu spektrofotometru UV-VIS 1240 Shimadzu (dł. drogi świetlnej 3 cm).

Analiza wyników

Wynik testu kinetycznego przedstawiany jest w formie zależności skuteczności usuwania zanieczyszczeń z wody od dawki żywicy i czasu kontaktu (rys. 1).



Rys. 1. Wyniki testu kinetycznego procesu MIEX®DOC

Taki sposób prezentacji wyników pozwala na wyznaczenie parametrów kinetyki procesu MIEX®DOC, gwarantujących skuteczne usunięcie zanieczyszczeń organicznych. Z licznych doświadczeń [4,5,8,9] wiadomo, że wzrost dawki żywicy wywołuje podobny efekt, jak wydłużenie czasu kontaktu. Zatem logiczne jest, aby wskaźnik zawierający w sobie informację zarówno o wartości czasu jak i dawki był iloczynem tych parametrów, co prowadzi do przedstawienia wyników testu kinetycznego w formie zależności (rys. 2):

$$S = f(d \cdot t) \quad (1)$$

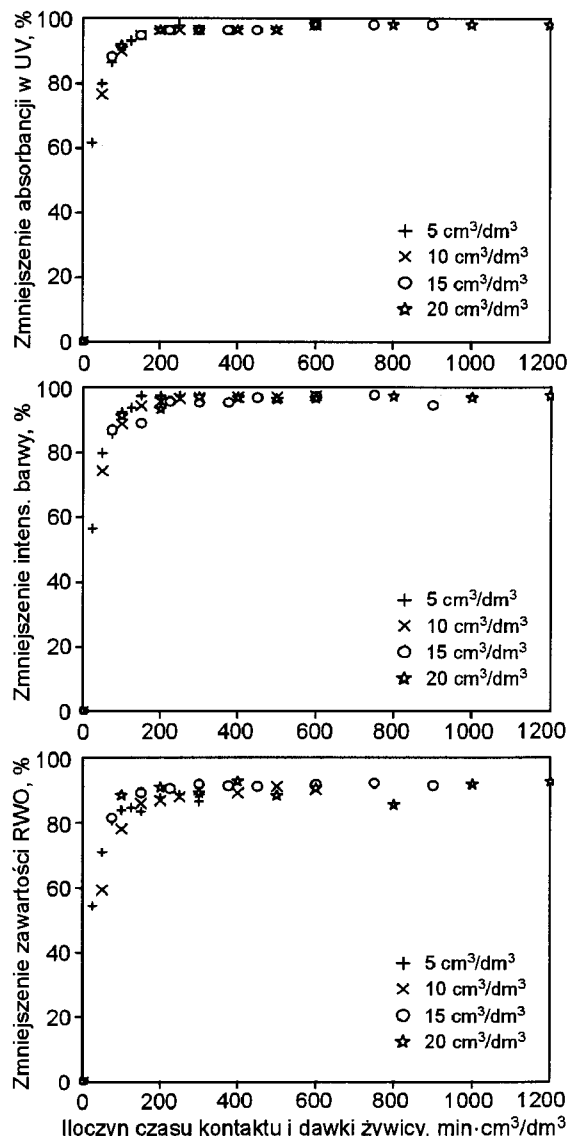
w której:

S – skuteczność usuwania zanieczyszczeń, %

d – dawka żywicy, cm^3/dm^3

t – czas kontaktu, min

przy czym samo istnienie powyższej zależności funkcyjnej jest bardziej istotne, niż jej formuła matematyczna.



Rys. 2. Wyniki testu kinetycznego procesu MIEX®DOC przekształcone do postaci $S=f(d \cdot t)$

Punkty doświadczalne otrzymane w teście kinetycznym, przy zróżnicowanych dawkach i czasach kontaktu, tworzą jedną krzywą kinetyczną w postaci $S=f(d \cdot t)$, co oznacza, że skuteczność usuwania domieszków organicznych jest funkcją iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu. Zatem skuteczność oczyszczania wody jest zbliżona:

$$S(d_1; t_1) \approx S(d_2; t_2) \quad (2)$$

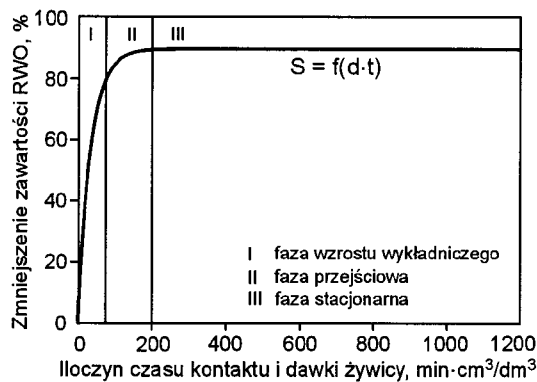
gdy:

$$d_1 \cdot t_1 = d_2 \cdot t_2 \quad (3)$$

Na przykład, dawka $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i czas kontaktu 30 min dają podobny (lub niemal identyczny) efekt oczyszczania wody jak dawka $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i czas 15 min.

Zależność (1) ma typowy charakter krzywej kinetycznej (rys. 3) z trzema wyraźnymi fazami:

- I: fazą wzrostu wykładniczego,
- II: fazą przejściową,
- III: fazą stacjonarną.



Rys. 3. Analiza przebiegu krzywej kinetycznej na przykładzie usuwania RWO

W wypadku analizowanych punktów doświadczalnych, granice faz odpowiadają wartościom odciętych około $75 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$ (I i II) oraz około $200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$ (II i III). Wartości te wyznaczają obszar przejściowy krzywej, w obrębie którego skuteczność procesu przyrasta nieznacznie wraz ze wzrostem wartości iloczynu $d\cdot t$ – aż do osiągnięcia wartości stałej, gdy $d\cdot t \geq 200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$.

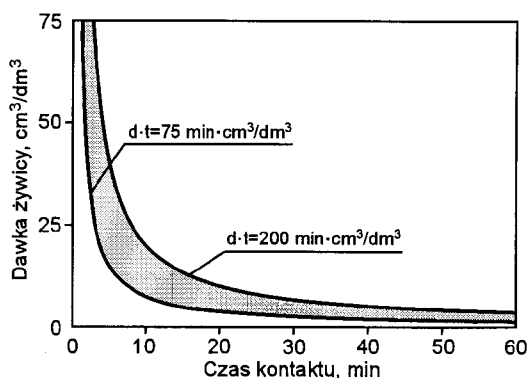
Stosowanie parametrów procesu, które odpowiadają fazie wzrostu wykładniczego oraz fazie stacjonarnej nie jest racjonalne. W pierwszym wypadku – z uwagi na szybki wzrost efektów oczyszczania wody, a w drugim – z uwagi na brak tego wzrostu. Z technologicznego punktu widzenia pożądana jest praca układu oczyszczania przy minimalnej wartości iloczynu dawki i czasu kontaktu, pozwalającej na pełne wykorzystanie możliwości żywicy ($d\cdot t = 200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$). Niemniej inne aspekty, w tym ekonomiczny, mogą skłaniać do przyjęcia nieco niższych wartości tego parametru z przedziału $75 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3 < d\cdot t < 200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$.

Warto podkreślić, że – zgodnie z przebiegiem krzywej kinetycznej (rys. 3) – przy wartości odciętej wynoszącej $75 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$ proces wykorzystuje już 89% swoich możliwości. Dalsze zwiększanie dawki i/lub czasu kontaktu o kolejne 125 jednostek ($d\cdot t$) odpowiada zaledwie za pozostałe 11% możliwego efektu usuwania RWO. Fazę przejściową ($75 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3 < d\cdot t < 200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$) można zatem uznać za obszar decyzyjny w odniesieniu do kinetyki procesu. Matematycznym wyrazem tego obszaru jest równanie:

$$d\cdot t = 75 + 200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3 \quad (4)$$

co można również przedstawić graficznie. Pole ograniczone krzywymi $d\cdot t = 75 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$ oraz $d\cdot t = 200 \text{ min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$ pokazuje obszar stosowalności procesu w zakresie parametrów kinetyki (rys. 4). Jest on specyficzny w przypadku danej wody, aczkolwiek analiza wyników testów kinetycznych innych wód, o zróżnicowanych właściwościach chemicznych i technologicznych, dała zbliżone rezultaty [5,10,11].

Znajomość wpływu dawki żywicy i czasu kontaktu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych wody w procesie MIEX[®]DOC, a także wzajemnych relacji pomiędzy tymi parametrami kinetycznymi, ma duże znaczenie praktyczne, zarówno w aspekcie projektowym jak i eksploatacyjnym.



Rys. 4. Obszar stosowalności procesu MIEX[®]DOC w odniesieniu do parametrów kinetycznych

Pozwala bowiem na swobodne dostosowanie gabarytów komór reakcji do warunków lokalnych, a także na kompensowanie wszelkich zmian czasu kontaktu dawką żywicy.

Podsumowanie

Podstawą przebiegu procesu MIEX[®]DOC jest kinetyka wymiany anionowych form rozpuszczonego węgla organicznego obecnego w oczyszczanej wodzie na jony chlorkowe z żywicy, opisana dwoma parametrami – dawką żywicy i czasem kontaktu. Wykazano ścisły związek pomiędzy skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody i parametrami kinetycznymi procesu, w postaci zależności skuteczności procesu od iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu. Zaobserwowana zależność pozwala na zdefiniowanie obszaru stosowalności procesu MIEX[®]DOC. Dobór dawki żywicy i czasu kontaktu – choć jest bardzo istotny – stanowi jednak tylko wycinek obrazu procesu MIEX[®]DOC. W praktyce parametrów kinetycznych procesu nie da się odizolować od pośrednio opisującej pojemność jonitu krotności wymiany żywicy, a także od uwarunkowań technicznych.

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. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, W. ADAMSKI: Usuwanie substancji organicznych z wody w technologii MIEX[®]DOC. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2006, nr 2, ss. 14–18.
3. www.miexresin.com.
4. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 19–26.
5. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, K. CELER: Zastosowanie testów naczyńowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 2, ss. 3–7.
6. MIEX[®]DOC Resin Process, Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.
7. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition, APHA, AWWA, WPCF, Washington 1995.

8. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Zastosowanie żywicy anionowej MIEX[®] do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 2, ss. 23–26.
9. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Testy naczyniowe procesu MIEX[®]DOC dla surowej wody powierzchniowej zasilającej Wodociągi Białostockie. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Raport nr SPR-7, Wrocław 2005.
10. A. KARPIŃSKA: Obecność anionowych form substancji organicznych w wodzie uzdatnianej dla Wrocławia i możliwości ich usuwania. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław 2006.
11. J. RADEK: Usuwanie substancji organicznych na żywicach jonowymiennych. Praca dyplomowa magisterska. Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław 2006.

Mołczan, M. Effect of Resin Dosage and Contact Time on Organic Matter Removal from Water by the MIEX[®]DOC Process. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 3, pp. 35–38.

Abstract: Besides other uses, the anion-exchange resin MIEX[®] is also designed to remove organic compounds from aqueous solutions. The kinetics governing the exchange of the DOC anions for the chloride ions of the MIEX[®] resin (described by the resin parameters and contact time) is the basic mechanism involved in the MIEX[®]DOC process. Our study has shown a close relationship between the efficiency of organic matter removal and the parameters of the process kinetics. In the formula

that describes this finding, the efficiency of the process is related to the product of resin dose and its time of contact with the water to be treated. By virtue of such relationship, it is possible to define the range of applicability for the MIEX[®]DOC process. As for the water used in this study, the application of the anion exchange method was found to be rational when the product of the resin dose value and contact time value ranged between 75 and 200 min·cm³/dm³.

Keywords: Water treatment, organics removal, ion exchange kinetics, MIEX[®] resin, resin dosage, contact time.