OCHRONA ŚRODOWISKA

Vol. 36 2014 Nr 4

Wojciech Adamski, Marek Mołczan

Modelowanie fluidyzacji magnetycznej żywicy jonowymiennej MIEX® w układzie oczyszczania wody

Standardy jakości wody przeznaczonej do celów bytowo-gospodarczych i przemysłowych podlegają ciągłym zmianom, a liczba normowanych wskaźników jest coraz większa. Wynika to z różnorodności zanieczyszczeń obecnych w ujmowanej wodzie oraz coraz lepszych możliwości analitycznych pozwalających na ich dokładną identyfikację. Obserwuje się również znaczny postęp zarówno w zakresie rozpoznania mechanizmów interakcji między zanieczyszczeniami a naturalnymi składnikami wody oraz między składnikami wody a reagentami stosowanymi w procesie jej oczyszczania, jak i wiedzy o wpływie składu wody na zdrowie ludzi. Z uwagi na konieczność minimalizacji zawartości w wodzie ubocznych produktów utleniania, w tym szczególnie dezynfekcji chemicznej, która jest ostatnim procesem w układzie technologicznym, jednym z najważniejszych celów oczyszczania wody jest maksymalne ograniczenie zawartości związków organicznych w wodzie jeszcze przed dezynfekcją [1, 2]. Najliczniejszą grupą prekursorów ubocznych produktów utleniania występujących w ujmowanych wodach naturalnych są substancje humusowe o masie cząsteczkowej od 0,2 kDa do 100 kDa i większej [3].

Klasyczny układ oczyszczania wody, obejmujący koagulację i filtrację, pozwala na usunięcie z wody zanieczyszczeń występujących w postaci koloidów oraz związków rozpuszczonych o dużej i średniej masie cząsteczkowej, natomiast pozostałe związki, o małej masie cząsteczkowej, usuwane są w procesie adsorpcji na węglu aktywnym. Im większa jest zawartość tych substancji w oczyszczanej wodzie, tym krótszy jest cykl adsorpcji w przypadku granulowanego węgla aktywnego, bądź też konieczne jest stosowanie większej dawki pylistego węgla aktywnego, co z kolei wpływa na ekonomikę procesu.

Biologiczna aktywność złóż węglowych może w istotny sposób wydłużyć cykl adsorpcji pod warunkiem, że usuwanie rozpuszczonych substancji organicznych (mierzonych jako RWO), które w fazie *plateau* utrzymuje się w zakresie 10÷20%, jest wystarczające. Zastosowanie ozonu przed kolumnami węglowymi w dawce (odniesionej do zawartości RWO) w zakresie 0,5÷1,0 gO_3/gC prowadzi do częściowego utlenienia i rozbicia cząsteczek związków organicznych, a przez to do ich skuteczniejszej adsorpcji i biodegradacji. Ozonowanie wody może powodować jednak powstawanie ubocznych produktów, takich jak aldehydy alifatyczne. W przypadku obecności w wodzie bromków powstają bromiany, których dopuszczalna zawartość, z uwagi na ich kancerogenny charakter, jest bardzo mała. Niektóre produkty utleniania ozonem są prekursorami trójhalometanów [2, 4, 5].

Głównym składnikiem substancji organicznych naturalnie obecnych w wodzie są związki humusowe. Występują one na ogół w postaci rozpuszczonych anionowych reszt kwasów humusowych, powstałych z dysocjacji grup karboksylowych i fenolowych, których zawartość mieści się odpowiednio w granicach 2÷6 mmol/g i 1÷4 mmol/g [3]. Takie makroaniony mogą być z powodzeniem usuwane z wody z użyciem syntetycznych żywic anionowymiennych. W tym charakterze wykorzystywana jest między innymi magnetyczna żywica anionowymienna MIEX® oraz związany z jej stosowaniem proces MIEX®DOC [6, 7]. Sekwencja klasycznych procesów jednostkowych oczyszczania wody, uzupełniona o wymianę anionów w procesie MIEX®DOC, pozwala na zmniejszenie zawartości ogólnego węgla organicznego do wartości znacznie mniejszej od 1,0 gC/m^3 [8].

Zasada procesu MIEX®DOC

Silnie zasadowa żywica MIEX® pracuje w cyklu chlorkowym. Ziarna żywicy zbudowane są z poliakrylowego szkieletu i charakteryzują się dużą ilością silnie zasadowych grup funkcyjnych – czwartorzędowych grup amoniowych. Średnica ziaren jest kilkakrotnie mniejsza od rozmiaru granul konwencjonalnych anionitów i wynosi około 150 μm. Stwarza to łatwiejszy dostęp wymienianych substratów do miejsc aktywnych żywicy oraz w istotny sposób skraca czas ich dyfuzji. Pomimo stosunkowo małej gęstości, wynoszącej w stanie zhydratyzowanym około 1,25 g/cm^3, ziarna żywicy podlegają łatwej separacji z oczyszczanego roztworu. Dzieje się tak dzięki oddziaływaniu składnika magnetycznego wbudowanego w polimerowy szkielet ziaren jonitu. Mały czas dyfuzji oraz szybka aglomeracja ziaren powodują, że czasy reakcji i separacji żywicy są bardzo krótkie, co znacząco wpływa na gabaryty reaktorów.

Mechanizm usuwania RWO w procesie MIEX®DOC polega na wypieraniu wymiennych jonów chlorkowych żywicy przez cząsteczki zdysocjowanych anionów słabych kwasów organicznych, jakimi są kwasy humusowe [9]. Wymiana jonowa jest procesem odwracalnym. Wysyconą anionami RWO żywicę poddaje się regeneracji solanką,

Prof. dr hab. inż. W. Adamski, dr inż. M. Mołczan: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, wybrzeże Stanisława Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław *wojciech.adamski@pwr.edu.pl*, *marek.molczan@pwr.edu.pl*

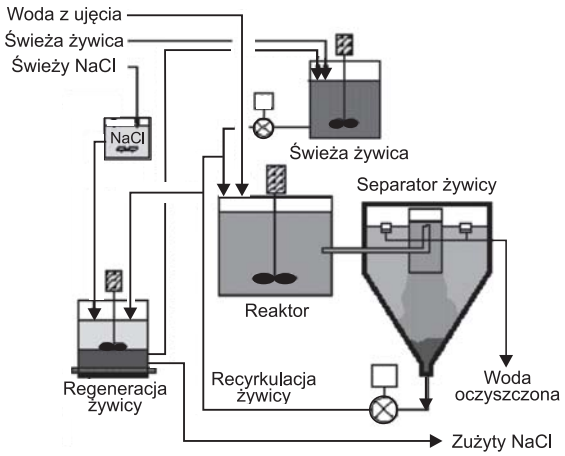
w czasie której usunięte z oczyszczanej wody aniony RWO wypierane są z miejsc aktywnych żywicy przez jony chlorkowe i przechodzą do fazy roztworu. Przebieg cyklu wymiany i regeneracji schematycznie opisuje następujące równanie [10]:

$$[MIEX] - [RH_3N^+Cl^-]^n + n[RWO^-] \underset{\text{Regeneracja}}{\overset{\text{Wymiana}}{\rightleftharpoons}} [MIEX] - [RH_3N^+RWO^-]^n + n[Cl^-] \quad (1)$$

Jedynym odpadem technologicznym powstającym w procesie MIEX®DOC jest stężony roztwór kwasów humusowych w solance poregeneracyjnej, który musi być poddany unieszkodliwieniu.

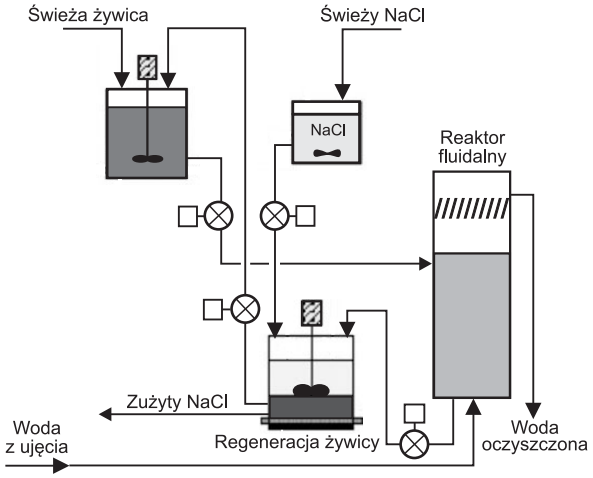
Rozwiązania procesu MIEX®DOC

Konwencjonalny proces wymiany jonowej realizowany jest w reaktorze tłokowym z wypełnieniem w postaci złoża stacjonarnego. W przypadku procesu MIEX®DOC układ konwencjonalny opiera się na przepływowym reaktorze z pełnym wymieszaniem i osadniku (rys. 1). Żywica zawieszona w wodzie wprowadzana jest w postaci suspensji do reaktora o średnim czasie przetrzymania w zakresie 10÷30 min, z którego wraz z oczyszczaną wodą odpływa do osadnika. Zdolność żywicy do szybkiej aglomeracji pozwala na stosowanie dużych wartości obciążenia hydraulicznego powierzchni osadnika, w zakresie 7÷15 m^3/m^2h. Jonit zebrany w leju osadnika w 90÷97% powraca do reaktora, natomiast pozostała część kierowana jest do regeneracji, przy czym równoważna objętość żywicy zregenerowanej uzupełnia zawartość reaktora. Zawartość żywicy w reaktorze tego typu wynosi przeciętnie 10÷30 dm^3/m^3 (1÷3% objętości zbiornika), a krotność wymiany (objętość oczyszczanej wody w stosunku do objętości żywicy) utrzymywana jest przeważnie w granicach 1000÷2000 i jest odwrotnie proporcjonalna do objętości żywicy kierowanej do regeneracji. Roztwór poregeneracyjny jest koncentratem związków humusowych (do 20 kgC/m^3) w 8÷10% roztworze NaCl. Szybkość reakcji wymiany jonów chlorkowych żywicy na zawarte w wodzie jonowe formy RWO decyduje o relacji między czasem przetrzymania a wymaganą zawartością żywicy w reaktorze. Stałe wymiary reaktorów uniemożliwiają zmianę czasu kontaktu przy stałej wydajności instalacji. Zawartość żywicy oraz wartość krotności wymiany mogą być natomiast płynnie zmieniane i dostosowywane do zmieniającej się charakterystyki i zawartości zanieczyszczeń obecnych w wodzie.



Rys. 1. Schemat dwustopniowego procesu MIEX®DOC z reaktorem o pełnym wymieszaniu i osadnikiem
Fig. 1. Schematic diagram of a two-stage MIEX®DOC process with a complete-mix reactor and clarifier

Rozwiązaniem konkurencyjnym jest prowadzenie procesu MIEX®DOC w warstwie zawieszonej w reaktorze o przepływie tłokowym [11–13]. Możliwe jest wówczas ciągłe usuwanie żywicy i kierowanie jej do regeneracji wraz z ciągłym dawkowaniem świeżego jonitu (rys. 2). Inne rozwiązanie procesu MIEX®DOC w warstwie zawieszonej polega na porcjowym kierowaniu suspensji jonitu do regeneracji, po całkowitym wyczerpaniu jego zdolności jonowymiennej. W pierwszym wypadku sprawność procesu może być regulowana przez zmianę zawartości żywicy w kolumnie, a zwłaszcza krotność jej wymiany, natomiast w drugim sprawność oczyszczania wody regulowana może być tylko przez zmianę zawartości żywicy w kolumnie. Ponadto proces prowadzony w reaktorze fluidalnym nie wymaga wyodrębnionego osadnika, a zawartość żywicy może być w tym wypadku istotnie większa niż w reaktorze o pełnym wymieszaniu.



Rys. 2. Schemat jednostopniowego procesu MIEX®DOC z reaktorem fluidalnym o przepływie tłokowym
Fig. 2. Schematic diagram of a single-stage MIEX®DOC process with a fluidized plug-flow reactor

Modelowanie procesu fluidyzacji żywicy MIEX®

Pomimo małych rozmiarów ziaren i stosunkowo małej gęstości, suspensja żywicy magnetycznej ulega łatwej separacji w osadniku (rozwiązanie z reaktorem o pełnym wymieszaniu) oraz ma zdolność do utrzymania zwartej warstwy złoża fluidalnego (reaktor fluidalny o przepływie tłokowym). Efekt ten jest bezpośrednią konsekwencją wzajemnego oddziaływania magnetycznego ziaren żywicy. Łączenie drobnych granul sorbentu w większe aglomeraty skutkuje istotnym zwiększeniem prędkości sedymentacji, które może stanowić miarę oddziaływania magnetycznego. Uwzględnienie tego parametru w modelu fluidyzacji żywicy stwarza podstawy do budowy ogólnego modelu reaktora fluidalnego z sorbentem o właściwościach magnetycznych.

Podstawowym czynnikiem decydującym o stopniu fluidyzacji cząstek złoża jest prędkość przepływu strumienia oczyszczanej wody. Hydraulika fluidyzacji warstwy granulowanego medium, w tym ziaren jonitu, opiera się na zasadzie równości masy fluidyzowanego materiału i strat ciśnienia przepływającej wody [14]. Matematyczny zapis tej zależności można przedstawić w postaci wzoru [15]:

$$h = H_e(1-\varepsilon_e)\frac{\rho_c-\rho_w}{\rho_w} \quad (2)$$

w którym:
h – strata ciśnienia przy przepływie wody wprowadzającym żywicę w stan fluidalny, mH_2O
H_e – wysokość warstwy żywicy w stanie fluidalnym, m
ε_e – porowatość warstwy żywicy w stanie fluidalnym
ρ_c – gęstość żywicy w stanie zhydratyzowanym, kg/m^3
ρ_w – gęstość wody, kg/m^3

Ponieważ cząstki żywicy utrzymywane są w zawieszeniu na skutek działania siły oporu przepływającej wody równoważącej działanie siły grawitacji, można na podstawie teorii sedymentacji wykazać równość tych oddziaływań w postaci zależności [15]:

$$\lambda F_c \rho_w \frac{v_e}{2}\Phi(\varepsilon_e) = (\rho_c-\rho_w)gV_c \quad (3)$$

w której:
λ – współczynnik oporu zależny od charakteru przepływu, definiowany jako funkcja liczby Reynoldsa (Re)
F_c – pole przekroju poprzecznego cząstki żywicy, m^2
V_c – objętość cząstki żywicy, m^3
v_e – prędkość przepływu wody wprowadzająca warstwę żywicy w stan fluidalny, m/s
$\Phi(\varepsilon_e)$ – współczynnik korekcyjny uwzględniający, że v_e jest prędkością wody wprowadzającą żywicę w stan fluidalny, a nie prędkością sedymentacji cząstek żywicy (v_s)

Współczynnik korekcyjny definiuje następujące równanie empiryczne [16]:

$$\Phi(\varepsilon_e) = \left(\frac{v_s}{v_e}\right)^2 = \left(\frac{1}{\varepsilon_e}\right)^9 \quad (4)$$

oraz jego przekształcona postać:

$$\varepsilon_e = \left(\frac{v_e}{v_s}\right)^{0,22} \quad (5)$$

w której:
v_s – graniczna prędkość sedymentacji cząstek żywicy, m/s

Prędkość graniczna (v_s) jest prędkością sedymentacji cząstki w stanie braku oddziaływań między sąsiednimi cząstkami. Prędkość sedymentacji ma wówczas wartość stałą, związaną z cechami samej cząstki oraz ośrodka, w którym się porusza. Nie występuje tu efekt przyspieszenia wynikający z aglomeracji cząstek zbliżających się do siebie. W przypadku sedymentacji cząstek o właściwościach magnetycznych, przyspieszenie ich opadania wynika nie tylko z fizycznego zbliżania się cząstek zajmujących stopniowo coraz mniejszą objętość, ale również z ich oddziaływania magnetycznego.

Łączna objętość ziaren żywicy pozostaje stała, a zwiększenie wysokości warstwy żywicy związane jest ze zwiększeniem porowatości międzyziarnowej wg wzoru [15]:

$$(1-\varepsilon)H = (1-\varepsilon_e)H_e \quad (6)$$

w którym:
ε – porowatość warstwy żywicy w stanie stacjonarnym
H – wysokość warstwy stacjonarnej, m

Po wprowadzeniu zależności (6) do przekształconej formy równania (5) otrzymuje się formułę:

$$\frac{H_e}{H} = \frac{1-\varepsilon}{1-\left(\frac{v_e}{v_s}\right)^{0,22}} \quad (7)$$

oraz jej ostateczną postać opisującą prędkość fluidyzacji:

$$v_e = v_s\left[1-\frac{H}{H_e}(1-\varepsilon)\right]^{4,54} \quad (8)$$

Teoretyczną graniczną prędkość sedymentacji (v_{st}) ziaren żywicy należy wyznaczyć iteracyjnie, zakładając w pierwszym kroku ruch laminarny ziaren (Re<0,3), kiedy prędkość sedymentacji opisuje równanie Stokesa [15]:

$$v_{st_1} = \frac{g(\rho_c-\rho_w)d_c^2}{18\eta_w} \quad (9)$$

w którym:
d_c – miarodajna średnica ziaren żywicy, m
η_w – współczynnik lepkości dynamicznej wody, kg/m·s
g – przyspieszenie ziemskie, m/s^2

Tak obliczona wartość prędkości sedymentacji wymaga weryfikacji z uwagi na poprawność przyjętego założenia o ruchu laminarnym. W tym celu należy dokonać sprawdzenia wartości kryterialnej liczby Reynoldsa w postaci:

$$Re_1 = \frac{\varphi v_{st_1} d_c \rho_w}{\eta_w} \quad (10)$$

w której φ jest bezwymiarowym czynnikiem kształtu ziaren żywicy.

W wypadku uzyskania wartości Re_1, charakteryzującej ruch laminarny, należy uznać prędkość wyliczoną w pierwszym kroku za właściwą. Przy wartości Re>0,3 w drugim kroku prędkość należy obliczyć posługując się ogólnym równaniem ruchu w postaci [14]:

$$v_{st_2} = 3{,}617\sqrt{\frac{(\rho_c-\rho_w)d_c}{\lambda_1\rho_w}} \quad (11)$$

w której λ_1 jest współczynnikiem oporu uzyskanym w przypadku liczby Reynoldsa wyznaczonej w pierwszym kroku [15]:

$$\lambda_1 = \frac{24}{Re_1} + \frac{3}{\sqrt{Re_1}} + 0{,}34 \quad (12)$$

Jeżeli różnica między wartościami prędkości uzyskanymi w krokach drugim i pierwszym jest nieistotnie mała (akceptowana na poziomie $|v_{st_1} - v_{st_2}| \le 0{,}002$), można uznać prędkość v_{st_2} za właściwą. Przy większej różnicy procedurę obliczeniową należy powtórzyć przy wartości współczynnika oporu wyliczonej w przypadku liczby Reynoldsa wyznaczonej przy prędkości uzyskanej w poprzednim kroku. Algorytm szacowania granicznej prędkości sedymentacji przedstawia rysunek 3.

Weryfikacja i kalibracja modelu fluidyzacji żywicy MIEX®

Przyjmując parametry modelu i wartości charakteryzujące jonit podane w tabeli 1, zgodnie z procedurą (rys. 3) oszacowano wartość teoretycznej granicznej prędkości sedymentacji ziaren żywicy, która wyniosła $v_{st} = 3{,}33 \cdot 10^{-3}$ m/s (12,0 m/h). Przeprowadzono badania fluidyzacji żywicy o wysokości złoża H=0,182 m i porowatości ε=0,25, przy zróżnicowanych wartościach obciążenia hydraulicznego. Z przekształconej postaci równania (8) wyznaczono wartość granicznej prędkości sedymentacji, gwarantującą – przy danym obciążeniu hydraulicznym – stopień fluidyzacji żywicy uzyskany w badaniach oraz odpowiadające mu wartości porowatości złoża żywicy w stanie fluidalnym (tab. 2).

Tabela 1. Dane do kalibracji modelu fluidyzacji złoża żywicy
Table 1. Data for calibration of resin bed fluidization model

Parametr, jednostka	Wartość	Źródło
Średnica miarodajna ziaren żywicy (d_c), m	$1{,}5\cdot10^{-4}$	[17]
Czynnik kształtu ziaren żywicy (φ)	0,85*	[15]
Gęstość żywicy w stanie zhydratyzowanym, (ρ_c), kg/m^3	1250**	[17]
Porowatość złoża stacjonarnego (ε)	0,25***	[18, 19]
Współczynnik lepkości dynamicznej wody w temperaturze 20°C (η_w), kg/m·s	$1{,}002\cdot10^{-3}$	[15]
Gęstość wody w temperaturze 20°C (ρ_w), kg/m^3	998,20	[15]

*współczynnik opisujący zróżnicowanie wymiarów przestrzennych cząstki (stosunek wymiaru minimalnego do maksymalnego – w przypadku kuli φ=1,0); ziarna żywicy mają kształt kuli, jednak w zbiorze ziaren występują też półkule i mniejsze fragmenty kul; wartość została przyjęta na podstawie pracy [15]

**wartość obliczona na podstawie gęstości szkieletu ziarna żywicy (1470 kg/m^3 [17]) oraz jej wewnętrznej porowatości (77% [17]), której przestrzenie w stanie zhydratyzowanym wypełnione są wodą o gęstości ρ_w

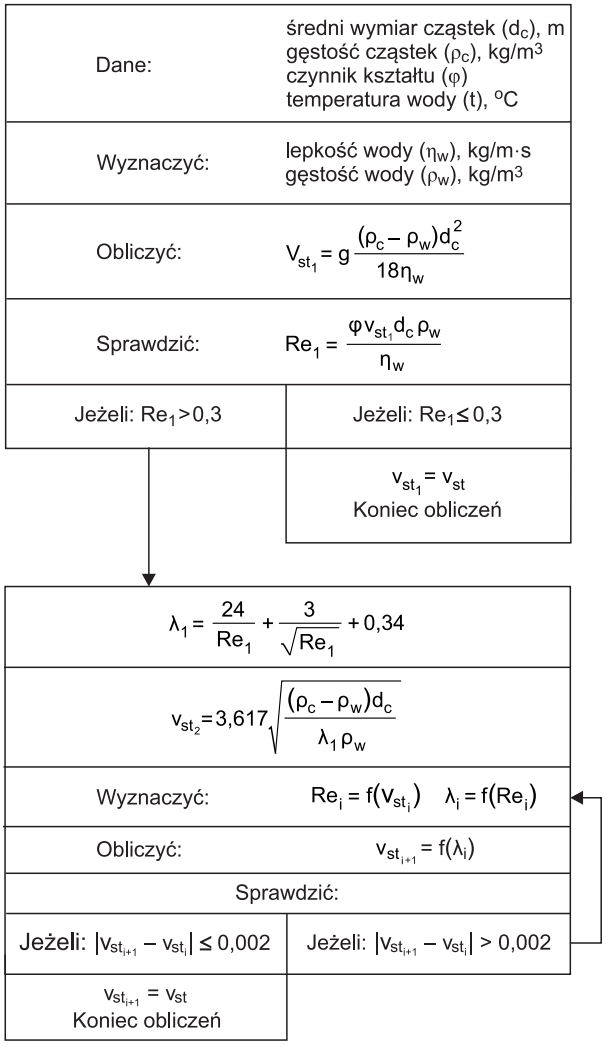
***ziarna żywicy MIEX® mają kształt kul, które cechuje stosunkowo duża równomierność uziarnienia; wartość porowatości międzyziarnowej przyjęto w oparciu o najgęstsze upakowanie kul o stałej średnicy (ε=0,26 [18]) uwzględniając, że nawet nieznaczne nierównomierności uziarnienia spowodują zmniejszenie objętości przestrzeni międzyziarnowych (np. w przypadku kul o trzech różnych średnicach najgęstsze upakowanie kul jest równoważne porowatości ε=0,22 [19])

Tabela 2. Eksperymentalne wartości parametrów charakteryzujących fluidyzację złoża żywicy
Table 2. Experimental values of parameters characterizing resin bed fluidization

Prędkość przepływu m/h	Wysokość warstwy m	Stopień fluidyzacji %	$v_s = v_M + v_{st}$ m/h	Porowatość (ε_e)
0,00	0,182	0	–	0,25
1,86	0,276	52	41,55	0,50
4,74	0,356	96	42,56	0,62
7,90	0,436	140	43,43	0,69
8,55	0,459	152	42,45	0,70
13,12	0,628	245	39,95	0,78
17,24	0,803	341	40,15	0,83
21,51	1,130	520	38,51	0,88

Średnia wartość wyznaczonej granicznej prędkości sedymentacji w zakresie obciążeń hydraulicznych poniżej prędkości krytycznej (v_e=1,86÷8,55 m/h) wyniosła 42,5 m/h. Jej istotne zwiększenie w stosunku do wartości teoretycznej (v_{st}=12,0 m/h) wynikało z oddziaływania składnika magnetycznego wbudowanego w strukturę ziaren żywicy. Stała oddziaływania magnetycznego (v_M), zdefiniowana jako różnica między wyznaczoną wartością granicznej prędkości sedymentacji a prędkością teoretyczną, jest współczynnikiem kalibrującym teoretyczny model fluidyzacji żywicy magnetycznej (8) w postaci:

$$v_e = (v_M + v_{st})\left(1 - \frac{H}{H_e}(1-\varepsilon)\right)^{4,54} \qquad (13)$$

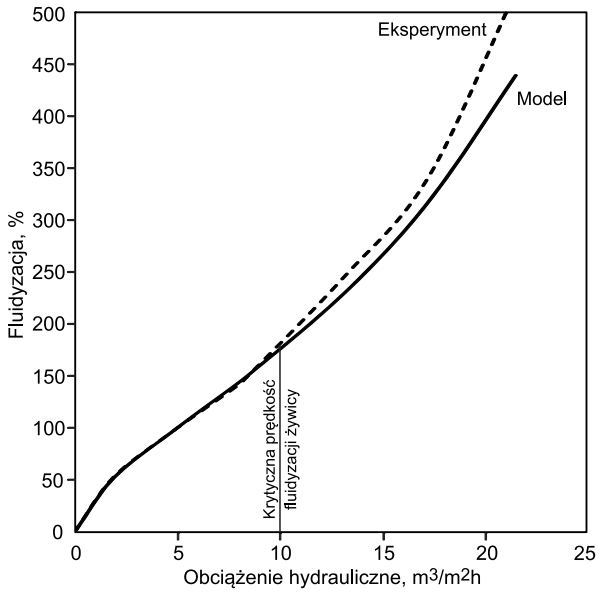


Rys. 3. Algorytm wyznaczania teoretycznej wartości granicznej prędkości sedymentacji (v_{st}) [15]
Fig. 3. Algorithm of determination of the theoretical terminal sedimentation velocity (v_{st}) [15]

Stopniowe zwiększanie obciążenia hydraulicznego złoża (v_e>8,55 m/h) powodowało wystąpienie trudności z ustabilizowaniem wysokości warstwy żywicy oraz pulsację w jej górnej części. Można to tłumaczyć efektem osłabienia sił oddziaływania magnetycznego między ziarnami żywicy po przekroczeniu krytycznej prędkości fluidyzacji oszacowanej na poziomie 10 m/h (rys. 4). Obrazuje to sukcesywne zmniejszanie wartości v_M – od 30,5 m/h w przypadku złoża stabilnego do 26,5 m/h przy maksymalnej prędkości fluidyzacji. Uzyskane eksperymentalnie i symulowane modelem zależności stopnia fluidyzacji żywicy od obciążenia hydraulicznego przedstawiono na rysunku 4.

Wyznaczone z zależności (6) wartości porowatości złoża fluidalnego umożliwiają oszacowanie zastępczej średnicy kapilary międzyziarnowej, będącej jednocześnie maksymalną drogą dyfuzji anionów. Przy wartości współczynnika dyfuzji molekularnej (D) usuwanych form anionowych RWO oszacowanej na poziomie $8\cdot10^{-5}$ m^2/s [13], możliwe jest określenie minimalnej wysokości złoża żywicy w stanie fluidalnym (H_{min}), koniecznej do uzyskania konkretnej skuteczności technologicznej (c_e/c_o), z zależności [15]:

$$H_{min} = v_e \frac{\varepsilon_e d_c^2 [6(1-\varepsilon_e)+\varepsilon_e]}{144(1-\varepsilon_e)^2 D} \ln\frac{c_e}{c_o} \qquad (14)$$



Rys. 4. Porównanie eksperymentalnych i modelowych przebiegów fluidyzacji złoża żywicy MIEX®

Fig. 4. Comparison of experimental and simulated courses of MIEX® resin bed fluidization processes

Podsumowanie

Proces MIEX®DOC jest obiecującą techniką usuwania anionowej frakcji RWO, która ma istotny udział w ogólnej ilości naturalnych substancji organicznych obecnych w wodach ujmowanych do celów wodociągowych. Jego atrakcyjność wynika z wysokiej sprawności i dużej szybkości reakcji, co pozwala na stosowanie reaktorów o małych gabarytach. Umożliwia to łatwe wkomponowanie tego procesu w układy technologiczne zakładów oczyszczania wody. Standardowe rozwiązanie techniczne procesu MIEX®DOC stanowi sekwencja reaktora przepływowego o pełnym wymieszaniu i osadnika pionowego. Alternatywnym rozwiązaniem tego układu może być reaktor tłokowy ze złożem fluidalnym.

W badaniach wyznaczono parametry modelu fluidyzacji złoża. Wprowadzono pojęcie oddziaływania magnetycznego między ziarnami żywicy jonowymiennej, oraz wyznaczono wartość stałej oddziaływania magnetycznego ($v_M=v_s-v_{st}$), będącą różnicą pomiędzy rzeczywistą wartością granicznej prędkości sedymentacji – gwarantującą utrzymanie konkretnego stopnia fluidyzacji złoża żywicy w funkcji prędkości fluidyzacji (v_e) – a teoretyczną graniczną prędkością sedymentacji ziaren jonitu (12 m/h). Wartość stałej oddziaływania magnetycznego wynosząca 30,5 m/h obowiązuje w przypadku prędkości fluidyzacji poniżej wartości krytycznej równej 10 m/h. Model w przedstawionej postaci nie uwzględnia zmian geometrii ziarna wynikających z dodatkowego pęcznienia żywicy w trakcie wysycania jej pojemności wymiennej [20]. Opracowany model umożliwia określenie geometrii złoża żywicy w stanie fluidyzacji, której znajomość jest konieczna do analitycznego wyznaczenia sprawności procesu MIEX®DOC z wykorzystaniem istniejących modeli matematycznych.

Niniejszą pracę sfinansowano ze środków przeznaczonych na badania statutowe Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiwej, w ramach tematu badawczego nr 540-050/W7/K1.

LITERATURA

1. B.E. WATT, R.L. MALCOLM, M.H.B. HAYES, N.W.E. CLARK, J.K. CHAPMAN: Chemistry and potential mutagenicity of humic substances in water from different watersheads in Britain and Ireland. *Water Research* 1996, Vol. 30, No. 6, pp. 1502–1516.
2. S.D. RICHARDSON: Disinfection by-products and other emerging contaminants in drinking water. *Trends in Analytical Chemistry* 2003, Vol. 22, No. 10, pp. 666–684.
3. G.W. van LOON, S.J. DUFFY: Environmental Chemistry. A global perspective (Chapter 12: Organic matter in water). Oxford University Press, Oxford 2005, pp. 254–272.
4. Q. ZHANGA, B. LIUB, Y. LIUC: Effect of ozone on algal organic matters as precursors for disinfection by-products production. *Environmental Technology* 2014, Vol. 35, pp. 1753–1759.
5. C.J. JOHNSON, P.C. SINGER: Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during water treatment. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 17, pp. 3738–3750.
6. M. SLUNJSKI, K. CADDE, B. O'LEARY, J. TATTERSALL: MIEX® resin water treatment process. Proc. of conf. 'Aquatech', Amsterdam 2000.
7. A.M. KARPIŃSKA, R.A.R. BOAVENTURA, V.J.P. VILAR, A. BIŁYK, M. MOŁCZAN: Applicability of MIEX®DOC process for organic removal from NOM laden water. *Environmental Science and Pollution Research* 2013, Vol. 20, No. 6, pp. 3890–3899.
8. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA: Anion exchange pretreatment for the removal of natural organic matter from humic reach water. *Water Science and Technology: Water Supply* 2011, Vol. 11, No. 6, pp. 699–710.
9. M. SLUNJSKI, M. BOURKE, H. NGUYEN, M. BALLARD, J. MORRAN, D. BURSILL: MIEX®DOC Process – A New Ion Exchange Process. Orica Watercare, 1999.
10. B. SANI, E. BASILE, C. LUBELLO, L. ROSSI: Effects of pre-treatment with magnetic ion exchange resins on coagulation/flocculation process. *Water Science & Technology* 2008, Vol. 57, No. 1, pp. 57–64.
11. R. ZHANG, S. VIGNESWARAN, H. NGO, H. NGUYEN: Fluidized bed magnetic ion exchange (MIEX®) as pre-treatment process for a submerged membrane reactor in wastewater treatment and reuse. *Desalination* 2008, Vol. 227, No. 1–3, pp. 85–93.
12. T.V. NGUYEN, R. ZHANG, S. VIGNESWARAN, H.H. NGO, J. KANDASAMY, P. MATHES: Removal of organic matter from effluents by Magnetic Ion Exchange (MIEX®). *Desalination* 2011, Vol. 276, No. 1–3, pp. 96–102.
13. R. HAUSMANN, C. HOFFMANN, M. FRANZREB, W.H. HÖLL: Mass transfer rates in a liquid magnetically stabilized fluidized bed of magnetic ion-exchange particles. *Chemical Engineering Science* 2000, Vol. 55, No. 8, pp. 1477–1482.
14. G. TCHOBANOGLOUS, E. SCHROEDER: Water Quality. Addison-Wesley Publishing Company, Reading (MA) 1987.
15. W. ADAMSKI: Modelowanie systemów oczyszczania wód. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
16. G.M. FAIR, J.C. GEYER: Water and Wastewater Engineering – Water Purification and Wastewater Treatment and Disposal. John Wiley and Sons, New York 1968.
17. T.H. BOYER, C.T. MILLER, P.C. SINGER: Modeling the removal of dissolved organic carbon by ion exchange in a completely mixed flow reactor. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 8–9, pp. 1897–1906.
18. H. STEINHAUS: Mathematical Snapshots. 3rd ed. New York, Dover 1999, pp. 202–203.
19. C.A. ROGERS: The packing of equal spheres. *Proceedings of the London Mathematical Society* 1958, Vol. 3–8, No. 4, pp. 609–620.
20. M. MOŁCZAN: Wpływ zjawiska pęcznienia na pomiar dawki żywicy jonowymiennej MIEX® (Influence of swelling phenomenon on MIEX® ion exchange resin dose accuracy). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 2, ss. 9–13.

Adamski, W., Molczan, M. Modelling of Magnetic Field Assisted Fluidization of MIEX® Ion Exchange Resin in Water Treatment System. *Ochrona Srodowiska* 2014, Vol. 36, No. 4, pp. 9–14.

Abstract: Principles of MIEX®DOC process and its technical solution with a complete-mix reactor and fluidized plug-flow reactor have been discussed. The influence of magnetic interactions between the resin grains on its ability to maintain a compact layer in the fluidized reactor was investigated. The results of fluidized state simulation for nonmagnetic particles of certain shape, size and density were compared with the experimental results received for particles of the same parameters except for being magnetic. On this basis fluidization model parameters for the resin bed with magnetic properties were determined. The magnetic interaction constant ($v_M=v_s-v_{st}$) between the ion exchange resin grains was defined as a difference between the actual terminal sedimentation velocity (allowing certain bed expansion as a function of fluidization velocity – v_e) and the theoretical terminal sedimentation velocity ($v_{st}=12$ m/h) of the resin grains. The value of constant $v_M=30.5$ m/h is obligatory at the fluidization velocities below the threshold (10 m/h). The model developed enables defining the fluidized bed geometry which is necessary for analytical determination of MIEX®DOC process efficiency using mathematical models.

Keywords: Organics removal, ion exchange, resin fluidization, fluidization velocity, magnetic properties.