

Marek Molczan, Anna Karpińska

Wpływ układu oczyszczania wody na zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC

Proces technologiczny określany symbolem MIEX[®]DOC jest stosowany do usuwania z wody zanieczyszczeń organicznych o charakterze anionowym [1]. W procesie tym wykorzystuje się specjalną żywicę anionowymienną o nazwie MIEX[®] (Magnetized Ion EXchange Resin) do usuwania występujących w wodach naturalnych substancji organicznych, charakteryzujących się obecnością anionowych grup funkcyjnych [1]. Parametry tego procesu, reguły jego stosowania oraz zasady prowadzenia badań opisano obszernie w pracach [1–4]. W 2004 r. proces MIEX[®]DOC został zatwierdzony przez Californian Department of Health Services jako metoda usuwania prekursorów ubocznych produktów dezynfekcji, otrzymując status najlepszej dostępnej technologii (BAT – Best Available Technology) [5].

Żywica anionowymienna MIEX[®] jest produktem stosunkowo nowym, zastosowanym w skali technicznej pierwszy raz w 2001 r. w Wanneroo (Perth, Australia), gdzie zbudowano instalację oczyszczania wody o wydajności 115 tys. m³/d [6]. Obecnie w świecie funkcjonuje 7 stacji oczyszczania wody stosujących technologię MIEX[®]DOC, a kilka dalszych jest w fazie inwestycji [4]. W Polsce, w pięciu średnich i dużych przedsiębiorstwach wodociągowych, prowadzone są badania pilotowe procesu MIEX[®]DOC. Metoda oceny przydatności tego procesu do oczyszczania wody pochodzącej z konkretnego źródła jest nadal doskonała. Jedną z propozycji jest opisana w pracy [7] metoda polegająca na analizie przebiegu krzywych kinetycznych procesu MIEX[®]DOC oraz wyznaczeniu zakresu jego stosowalności.

Zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC

Specyfika działania żywicy MIEX[®] określa podstawowe parametry procesu MIEX[®]DOC, którymi są [3,4]:

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

Krotność wymiany wiąże się bezpośrednio z pojemnością żywicy na usuwane zanieczyszczenia oraz z dynamiką wyczerpywania tej pojemności. W warunkach laboratoryjnych parametr ten badany jest w teście naczyniowym, nazywanym symulacyjnym lub wielonaczyniowym [2]. Dawka żywicy i czas kontaktu są parametrami kinetyki reakcji wymiany

jonowej i są wspólnie badane w teście naczyniowym, określanym mianem kinetycznego [2]. Związek pomiędzy tymi parametrami jest bardzo ścisły. Wartość czasu kontaktu wyznacza gabaryty komór reakcji, jednakże wymagany – w celu skutecznego działania procesu – czas kontaktu może być regulowany przez zmianę dawki żywicy. Operowanie wartością dawki żywicy umożliwia płynne dostosowanie parametrów procesu do zmiany natężenia przepływu wody lub charakterystyki zanieczyszczeń zawartych w oczyszczanej wodzie.

Badania relacji pomiędzy dawką żywicy a czasem kontaktu, zapewniającymi wymaganą skuteczność procesu, należą do podstawowych analiz z zakresu funkcjonowania żywicy MIEX[®] i procesu MIEX[®]DOC. Ich wyniki są cenne zarówno z poznawczego jak i aplikacyjnego punktu widzenia. W pracy [7] wykazano ścisły związek pomiędzy skutecznością usuwania zanieczyszczeń organicznych wody a parametrami kinetyki procesu w postaci iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu:

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

w którym:

S – skuteczność usuwania RWO, %

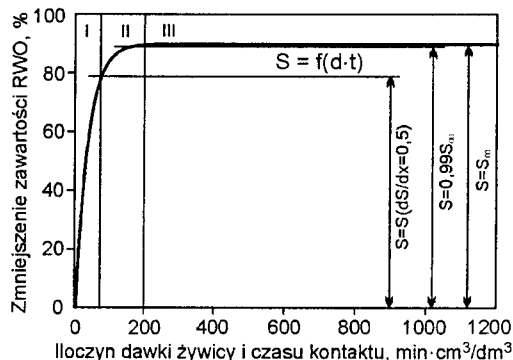
d – dawka żywicy, cm³/dm³

t – czas kontaktu, min

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

- fazą wzrostu wykładniczego (I),
- fazą przejściową (II),
- fazą stacjonarną (III).

Można przyjąć, że zarówno wartość dawki żywicy jak i czasu kontaktu, a w szczególności iloczyn tych dwóch parametrów, opisują pośrednio nakłady konieczne do uzyskania określonej skuteczności usuwania organicznych zanieczyszczeń z wody w procesie MIEX[®]DOC. Przebieg zależności



Rys. 1. Interpretacja przebiegu krzywej kinetycznej usuwania RWO [8]

$S=f(d\cdot t)$ wskazuje, że stosowanie parametrów procesu odpowiadających fazom wzrostu wykładniczego oraz stacjonarnej nie jest racjonalne – w pierwszym wypadku z uwagi na szybki wzrost efektów oczyszczania wody, a w drugim z uwagi na brak tego wzrostu. Dlatego w pracy [7] zaproponowano, aby granice fazy przejściowej wyznaczały zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC w odniesieniu do parametrów kinetyki reakcji wymiany anionowych form RWO na jony chlorkowe żywicy.

Z technologicznego punktu widzenia optimum działania procesu stanowi górna granica fazy przejściowej. Uzyskuje się wówczas prawie pełną możliwą skuteczność procesu ($S \approx S_{\infty}$) przy najniższych możliwych nakładach, przy czym S_{∞} jest wartością asymptoty krzywej kinetycznej i opisuje 100% możliwej skuteczności procesu. Jednak inne aspekty, w tym ekonomiczny, mogą skłaniać do przyjęcia punktu pracy poniżej górnej granicy fazy przejściowej. Uzyskuje się wówczas skuteczność procesu niższą od maksymalnej, ale też obniża wartość nakładów koniecznych do realizacji procesu. W związku z powyższym faza przejściowa ograniczona wartościami odciętych ($d\cdot t$) $FP_{\min}$ i $FP_{\max}$ (rys. 1) stanowi w praktyce zakres decyzyjny w odniesieniu do parametrów kinetycznych procesu MIEX[®]DOC. Graficznie zakres ten można przedstawić w postaci pola ograniczonego krzywymi o równaniach (rys. 2) [7]:

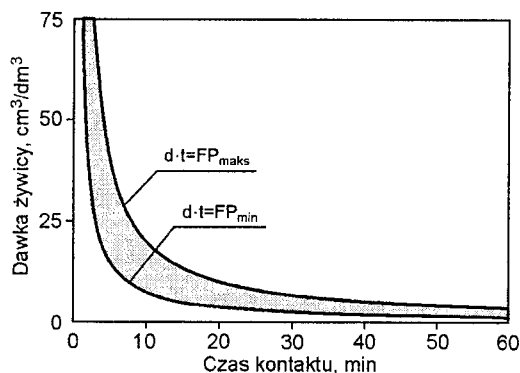
$$d\cdot t = FP_{\min} \quad (2)$$

$$d\cdot t = FP_{\max} \quad (3)$$

w których:

$FP_{\min}$ – wartość odciętej $d\cdot t$ odpowiadającej dolnej granicy fazy przejściowej, $\text{min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$

$FP_{\max}$ – wartość odciętej $d\cdot t$ odpowiadającej górnej granicy fazy przejściowej, $\text{min}\cdot\text{cm}^3/\text{dm}^3$



Rys. 2. Zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC w odniesieniu do parametrów kinetycznych [7]

Wartości $FP_{\min}$ i $FP_{\max}$ stanowią cenną informację przy projektowaniu oraz eksploatacji technologii MIEX[®]DOC. W pracy [7] wyznaczono je w przypadku jednego źródła wody, bez uwzględniania sezonowych zmian składu ujmowanego surowca, natomiast w pracy [8] analizie poddano zmiany położenia zakresu stosowalności w okresie intensywnych zmian jakości badanej wody powierzchniowej związanych ze wpływem wód roztopowych. W tej pracy podjęto próbę oceny wpływu procesów oczyszczania wody na zmiany położenia zakresu stosowalności oraz na przebieg krzywej kinetycznej procesu MIEX[®]DOC. Podjęty temat, poza aspektem poznawczym, ma również duże znaczenie przy wyborze miejsca procesu MIEX[®]DOC w układzie technologicznym oczyszczania wody.

Metodyka badań

W badaniach wykorzystano wodę z Zakładu Produkcji Wody „Mokry Dwór” we Wrocławiu, który ujmuje zmieszaną wodę powierzchniową z Oławy i Nysy Kłodzkiej i zaopatruje około 40% mieszkańców miasta. Jednym z głównych zadań technologicznych tego zakładu jest ograniczenie ryzyka tworzenia ubocznych produktów utleniania/dezynfekcji (UPU/UPD). Służy temu wiele zadań inwestycyjnych podjętych w ostatnich latach:

- uruchomienie instalacji do dezynfekcji wody dwutlenkiem chloru (2000 r.),
- modernizacja procesu koagulacji (2000 r.),
- uruchomienie filtrów z granulowanym węglem aktywnym (GWA) (2005 r.),
- planowana modernizacja systemu pośredniego ozonowania wody.

Przedsięwzięcia te mają na celu wdrożenie bezpieczniejszej metody dezynfekcji wody oraz podniesienie skuteczności usuwania substancji organicznych, będących prekursorami UPU/UPD.

Woda zasilająca ZPW „Mokry Dwór”, pochodząca z ujęcia „Czechnica”, cechuje się przeciętną – jak na wodę powierzchniową – zawartością substancji organicznych. W 2005 r. odnotowano średnią zawartość ogólnego węgla organicznego (OWO) wynoszącą $5,32 \text{ gC/m}^3$ (min. $3,73 \text{ gC/m}^3$, maks. $9,45 \text{ gC/m}^3$) [9,10]. Oczyszczanie wody przebiega obecnie w następującym ciągu technologicznym:

koagulacja → sedymentacja → filtracja pospieszna →
→ ozonowanie → adsorpcja (biosorpcja) → dezynfekcja

Charakterystykę technologiczną procesów oczyszczania wody zawarto w tabeli 1.

Próbki wody do badań pobrano w marcu i kwietniu 2006 r. Wody z pierwszych czterech poborów (W1–W4) zbadano w sposób uproszczony, ograniczając się do zastosowania jednej dawki żywicy, wynoszącej $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Wodę z piątego poboru (W5) przebadano z zastosowaniem czterech dawek żywicy ($5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, $15 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ i $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$). Czas kontaktu badanej wody z żywicą wynosił do 40 min. Badania wykonano zgodnie z procedurą kinetycznego testu naczyniowego, opisaną szczegółowo między innymi w pracach [2,11], mieszając próbki wody z żywicą MIEX[®] z prędkością 150 obr./min. Krótką charakterystykę zanieczyszczenia organicznego badanej wody zawarto w tabeli 2.

Przed wykonaniem oznaczeń analitycznych próbki wody przesączono przez filtr membranowy ($0,45 \mu\text{m}$). Zakres analiz fizyczno-chemicznych obejmował oznaczenia intensywności barwy wody, absorbancji w $UV_{254 \text{ nm}}$ oraz zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), które opisują zawartość domieszek organicznych w wodzie, przy czym w szacowaniu położenia zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC oparto się na najbardziej miarodajnym z tych wskaźników, a mianowicie na zawartości RWO. Analizy wykonano zgodnie z PN, przy czym zawartość RWO oznaczono wg Standard Methods [12] na analizatorze TOC 5050 SHIMADZU, natomiast analizy spektrofotometryczne wykonano z wykorzystaniem spektrofotometru UV-VIS 1240 SHIMADZU, przy długości drogi świetlnej 3 cm.

Krzywe kinetyczne oraz zakresy stosowalności procesu MIEX[®]DOC wyznaczono zgodnie z metodyką podaną w pracach

Tabela 1. Wybrane parametry technologiczne uzdatniania wody powierzchniowej w ZPW „Mokry Dwór” we Wrocławiu

Parametr/wskaźnik, jednostka	Próbka wody				
	W1	W2	W3	W4	W5
Data poboru	06-03-2006	20-03-2006	27-03-2006	03-04-2006	24-04-2006
Temperatura wody, °C	1,0	1,0	2,0	4,0	13,0
Koagulant	PAX XL3	PAX XL3	PAX XL3	PAX XL3	PAX XL3
Dawka koagulantu, gAl/m ³	2,67	2,17	2,27	4,64	4,96
pH przed koagulacją po koagulacji	7,6 7,5	7,8 7,6	7,8 7,6	7,3 7,1	7,7 7,4
Obc. hydr. filtrów piaskowych, m ³ /m ² h	3,4	3,4	3,6	3,6	4,0
Dawka ozonu gO ₃ /m ³ gO ₃ /gC	1,27 0,49	1,22 0,63	1,24 0,40	1,80 0,56	1,48 0,48
Obc. hydr. filtrów GWA, m ³ /m ² h	3,4	3,4	3,6	3,6	4,0
Wysokość złoża GWA, m	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Czas pracy złoża GWA, d	265	279	286	293	314

[7,8]. Punkty doświadczalne zależności (1) aproksymowano funkcją wykładniczą o równaniu:

$$S = S_{\infty}(1 - a^x) \quad (4)$$

w którym:

S_{∞} – skuteczność usuwania RWO przy $d \cdot t \rightarrow \infty$, %

a – parametr równania,

x – iloczyn dawki żywicy i czasu kontaktu ($d \cdot t$), min·cm³/dm³

Wynik aproksymacji pozwala na proste matematyczne wyznaczenie potencjalnych możliwości usuwania RWO opisanymi parametrem S_{∞} . Z kolei pochodna funkcji (4):

$$dS/dx = -(S_{\infty} \ln a) a^x \quad (5)$$

umożliwia wyznaczenie wartości szybkości przyrostu skuteczności usuwania RWO (dS/dx), która osiąga wartość maksymalną w punkcie $x=0$ ($(dS/dx)_{maks}$). Wartość dS/dx opisuje również nachylenie stycznej do krzywej kinetycznej. Im wyższa jest wartość dS/dx , tym szybciej następuje wzrost skuteczności usuwania RWO wraz z rosnącą wartością iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu.

Granice zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC wyznaczono na podstawie analizy przebiegu krzywych kinetycznych. Kryteria położenia górnej (FP_{maks}) i dolnej (FP_{min}) granicy fazy przejściowej przyjęto wg pracy [8]:

– FP_{maks} odpowiada wartości $x=d \cdot t$, przy której skuteczność procesu osiąga 99% wartości swoich możliwości potencjalnych, tzn. $S=0,99S_{\infty}$,

– FP_{min} odpowiada wartości $x=d \cdot t$, przy której szybkość przyrostu skuteczności usuwania RWO, opisana pochodną krzywej kinetycznej dS/dx spada do wartości 0,5, co oznacza że skuteczność usuwania RWO rośnie dwukrotnie wolniej niż wartość iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu ($x=d \cdot t$).

Analiza wyników

Badania nad wpływem procesów oczyszczania wody na położenie zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC powtórzone pięciokrotnie. Kolejnym badaniom towarzyszyły zmiany w charakterystyce zanieczyszczenia organicznego wody (tab. 2), których wpływ na przebiegi krzywych kinetycznych

Tabela 2. Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych wody surowej oraz po kolejnych procesach oczyszczania

Próbka wody proces	OWO gC/m ³	RWO gC/m ³	Barwa* gPt/m ³	Absorbancja w UV _{254 nm} *	SUVA ₂₅₄ * m ² /gC
W1					
WS	3,01	2,75	12,0	10,37	3,77
K+FP	–	2,61	6,90	6,80	2,60
O ₃	–	2,64	3,65	4,50	1,70
GWA	–	2,25	3,12	3,77	1,68
W2					
WS	3,22	2,69	9,31	8,10	3,01
K+FP	–	1,94	6,32	5,73	2,96
O ₃	–	2,59	3,18	3,93	1,52
GWA	–	1,91	2,90	3,5	1,83
W3					
WS	3,99	3,99	15,5	12,97	3,25
K+FP	–	3,07	8,85	8,37	2,73
O ₃	–	3,02	6,02	6,83	2,26
GWA	–	2,65	4,91	5,57	2,10
W4					
WS	5,23	5,23	32,8	15,00	2,87
K+FP	–	3,24	9,27	6,03	1,86
O ₃	–	2,79	5,59	7,47	2,68
GWA	–	2,23	4,62	5,50	2,47
W5					
WS	4,73	4,33	20,0	15,97	3,69
K+FP	–	3,08	9,97	9,50	3,08
O ₃	–	2,78	5,60	6,50	2,34
GWA	–	2,42	4,57	5,53	2,28

* próbki przesączone

oraz zakres stosowalności procesu, w odniesieniu do wody surowej, opisano w pracy [8]. Stwierdzono wówczas, że rosnąca zawartość rozpuszczonego węgla organicznego, a także zawartość i udział frakcji anionowej RWO skutkowały większą wypukłością krzywej kinetycznej, wzrostem wartości wskaźnika maksymalnej szybkości przyrostu skuteczności usuwania RWO ($(dS/dx)_{maks}$) oraz w pewnym stopniu również zawężeniem fazy przejściowej krzywej kinetycznej. Oszacowano też wpływ zmian położenia zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC na konieczne zmiany dawki żywicy, gwarantujące pracę układu w obszarze ekonomicznym. Wpływ ten oceniono jako nieznaczny, gdy układ pracował w pobliżu dolnej granicy (FP_{min}) fazy przejściowej krzywej kinetycznej, a znaczący – w pobliżu granicy górnej (FP_{maks}). Dostrzeżone

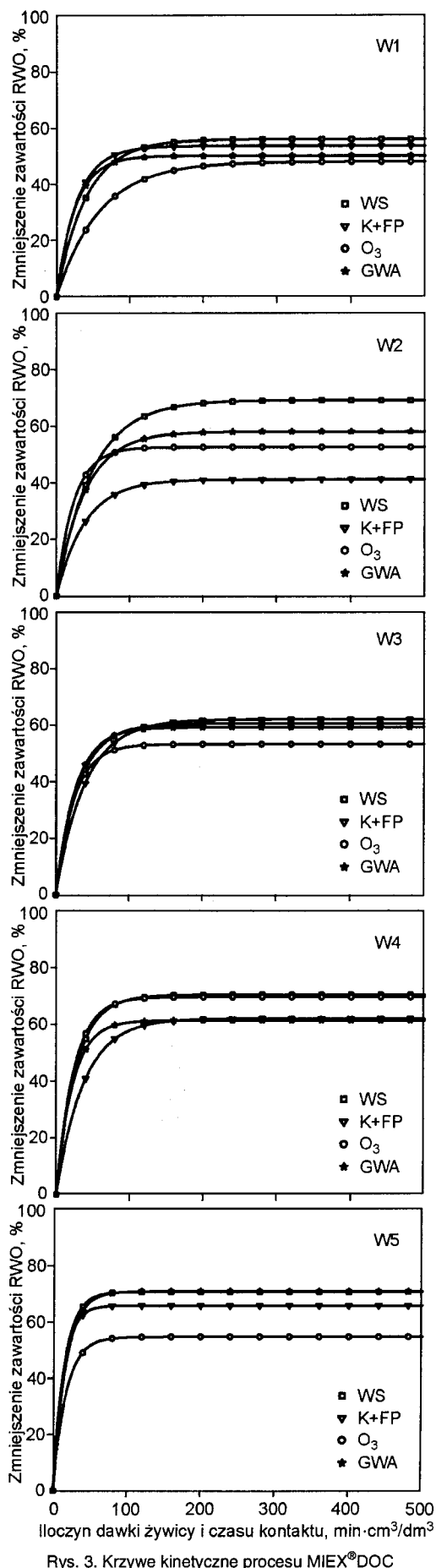
prawidłowości dotyczą również wód poddanych uprzednio oczyszczaniu kolejno w procesach koagulacji i filtracji pospiesznej (K+FP), ozonowania (O_3) oraz filtracji przez złożę z granulowanym węglem aktywnym (GWA), w którym przebiegały procesy biosorpcyjne.

Próbki wody cechujące się najwyższymi zawartościami substancji organicznych (W4 i W5) charakteryzowały się najwyższym położeniem krzywych kinetycznych, zarówno w odniesieniu do wód surowych, jak i oczyszczonych w kolejnych procesach ciągu technologicznego (rys. 3). Te same wody cechowały się również najniższymi rozpiętościami zakresów stosowności procesu (rys. 4). Najsilniej zanieczyszczona próbka W5 odpowiadała najwyższe wartości wskaźnika szybkości usuwania RWO ($(dS/dx)_{maks}$) z oczyszczanej wody (tab. 3). Jednak porównując krzywe kinetyczne (rys. 3) dotyczące wód surowych (WS) oraz oczyszczonych nie zaobserwowano wyraźnych, powtarzalnych, tendencji porządkujących ich przebiegi w stosunku do krzywej dotyczącej wody surowej. Niewątpliwie krzywe kinetyczne wód surowych charakteryzowały się przeważnie (4 na 5 przypadków) najwyższymi wartościami skuteczności usuwania RWO w wymianie anionowej, która w 3 na 5 przypadków sięgała około 70% RWO zawartego w wodzie surowej. Lecz była to bodaj jedyna istotna prawidłowość. Wynika stąd, że kolejne procesy oczyszczania wody mogą w zróżnicowany sposób wpływać na zawartość substratów procesu MIEX[®]DOC.

Koagulacja przeważnie (4 na 5 przypadków) obniżała nie tylko zawartość RWO, ale także zmniejszała udział frakcji anionowej RWO usuwanej w wymianie jonowej, opisanej wartością wskaźnika S_{∞} (tab. 3). Koagulant glinowy destabilizował i usuwał koloidy o ujemnym znaku, które przynajmniej częściowo stanowiły również substrat procesu MIEX[®]DOC [13]. Woda po koagulacji cechowała się przeważnie niższymi wartościami zarówno dolnej jak i górnej granicy oraz nieznacznym zawężeniem zakresu stosowności procesu, w odniesieniu do próbki wody surowej (rys. 3). Wartości wskaźnika $(dS/dx)_{maks}$ nie wykazywały stałej tendencji zmian w stosunku do próbki wody surowej (tab. 3).

Tabela 3. Zestawienie wartości parametrów procesu wynikających z opisu krzywej kinetycznej

Proces	Próbka wody				
	W1	W2	W3	W4	W5
Maksymalna skuteczność usuwania RWO (S_{∞}), %					
WS	56,2	69,2	60,5	70,4	70,7
K+FP	53,7	41,3	62,0	62,0	65,8
O_3	48,1	52,8	53,2	69,7	54,7
GWA	50,2	58,2	59,2	61,3	70,8
Maksymalny przyrost skuteczności usuwania RWO ($(dS/dx)_{maks}$)					
WS	1,38	1,44	1,97	2,64	2,30
K+FP	1,91	1,05	1,56	1,67	2,42
O_3	0,82	2,20	2,15	2,92	1,55
GWA	1,94	1,50	2,21	2,74	2,06
Granice zakresu stosowności procesu MIEX [®] DOC ($FP_{min}+FP_{maks}$), min·cm ³ /dm ³					
WS	41÷191	51÷219	42÷141	44÷123	47÷144
K+FP	38÷129	29÷183	45÷186	45÷172	43÷126
O_3	29÷270	35÷112	36÷113	42÷111	40÷163
GWA	35÷118	42÷175	39÷123	38÷103	49÷156

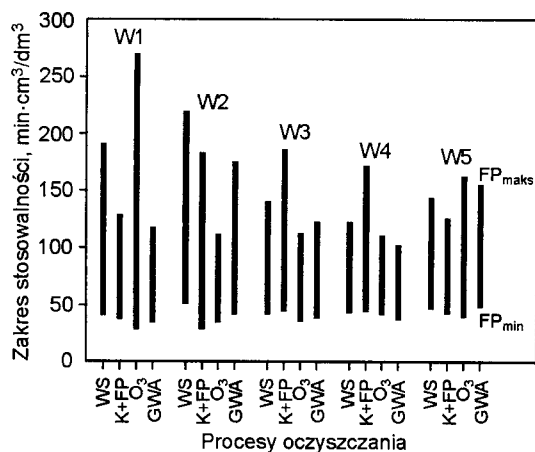


Rys. 3. Krzywe kinetyczne procesu MIEX[®]DOC

Tabela 4. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych pokazanych na rysunku 3, $S = S_{\infty}(1-a^n)$

Próbka wody proces	Parametry równania		Parametry statystyczne		Liczba danych
	S_{∞} %	a	Współcz. korelacji (R)	Współcz. determinacji (R^2)	
W1					8
WS	56,2	0,97580	0,9940	0,9880	
K+FP	53,7	0,96511	0,9680	0,9370	
O ₃	48,1	0,98319	0,9602	0,9219	
GWA	50,2	0,96200	0,9820	0,9643	
W2					8
WS	69,2	0,97938	0,9768	0,9541	
K+FP	41,3	0,97496	0,9804	0,9611	
O ₃	52,8	0,95913	0,9833	0,9668	
GWA	58,2	0,97456	0,9812	0,9627	
W3					8
WS	60,5	0,96798	0,9906	0,9812	
K+FP	62,0	0,97521	0,9687	0,9384	
O ₃	53,2	0,96043	0,9726	0,9460	
GWA	59,2	0,96340	0,9880	0,9761	
W4					8
WS	70,4	0,96315	0,9783	0,9572	
K+FP	62,0	0,97347	0,9761	0,9527	
O ₃	69,7	0,95900	0,9883	0,9768	
GWA	61,3	0,95627	0,9932	0,9864	
W5					32
WS	70,7	0,96803	0,9663	0,9337	
W+FP	65,8	0,96383	0,9628	0,9269	
O ₃	54,7	0,97201	0,9372	0,8782	
GWA	70,8	0,97134	0,9571	0,9160	

Utlenianie ozonem może istotnie zmienić właściwości chemiczne substancji organicznych zawartych w wodzie. Wartość tych zmian uzależniona jest od dawki ozonu odniesionej do zawartości węgla w substancjach organicznych obecnych w wodzie surowej. Ozonowanie prowadzi między innymi do rozpadu struktur aromatycznych i tworzenia substancji alifatycznych zawierających grupy funkcyjne o potencjalnie anionowym charakterze ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) [14,15]. Zjawisko to może skutkować wzrostem udziału frakcji anionowej RWO. Efekty działania ozonu na zawarte w wodzie substancje organiczne są obserwowane pod warunkiem zastosowania odpowiedniej dawki ozonu, w praktyce raczej nie niższej niż $1 \text{ gO}_3/\text{gC}$ [14,16], choć wyraźne zmiany obserwuje się niekiedy dopiero przy dawkach kilkakrotnie większych [14]. Badany wpływ ozonowania na parametry procesu MIEX®DOC, a w szczególności na położenie zakresu stosowalności tego

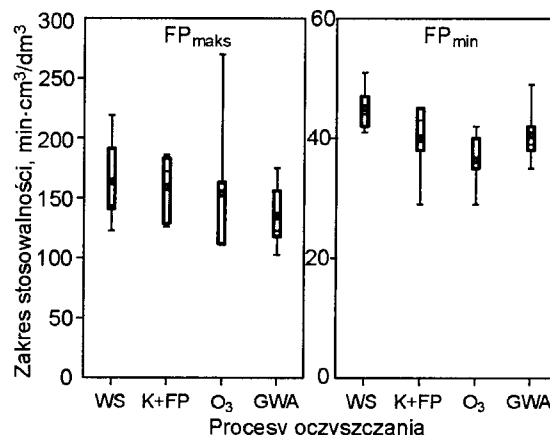


Rys. 4. Zakresy stosowalności procesu MIEX®DOC

procesu nie był jednoznaczny, co można tłumaczyć niskimi wartościami dawek ozonu, wynoszącymi przeciętnie około $0,5 \text{ gO}_3/\text{gC}$ (tab. 1). Przebieg krzywych kinetycznych procesu nie ma, w odniesieniu do wody ozonowanej, ustalonego położenia w stosunku do pozostałych próbek wody, choć w 3 na 5 przypadków był to przebieg najniższy. Sugeruje to, że w wodzie ozonowanej można spodziewać się mniejszej skuteczności usuwania RWO niż w pozostałych wodach, przynajmniej w wypadku stosowania niskiej dawki ozonu. Po ozonowaniu stwierdzono dalsze obniżenie wartości dolnej (4 na 5 przypadków) oraz górnej (3 na 5 przypadków) granicy zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC. Zawężenie zakresu stosowalności było widoczne w trzech na pięć przypadków. W pozostałych dwóch przypadkach zakres stosowalności uległ poszerzeniu, nawet bardzo znacznemu, jak w wypadku próbki wody W1 (rys. 4). Wskaźnik $(dS/dx)_{\text{maks}}$ przyjmował w wypadku wody ozonowanej wartości skrajne (tab. 3). W dwóch przypadkach była to wartość najwyższa, w dwóch najniższa, a tylko w jednym pośrednia w stosunku do pozostałych próbek wody.

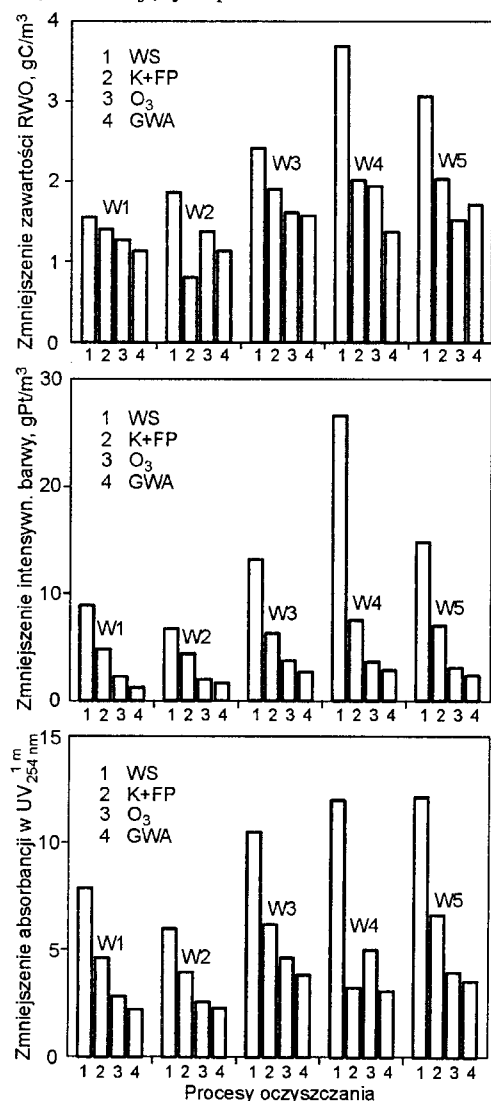
W wodzie przefiltrowanej przez złożo granulowanego węgla aktywnego o ograniczonej, prawie rocznym czasem pracy, pojemności sorpcyjnej oraz małej aktywności biologicznej przy niskiej temperaturze wody (tylko próbka W5 miała temperaturę wymaganą w przemianach z udziałem biomasy) stwierdzono przeważnie (4 na 5 przypadków) wzrost udziału frakcji anionowej RWO mierzonej wartością wskaźnika S_{∞} (tab. 3). Wodę po filtrach sorpcyjnych cechowały też stosunkowo wysokie wartości maksymalnej szybkości przyrostu skuteczności usuwania RWO $((dS/dx)_{\text{maks}})$, w dwóch na pięć przypadków osiągając wartość maksymalną, a w pozostałych wartości pośrednie. Przebiegi krzywych kinetycznych nigdy nie były ekstremalne i zawsze przyjmowały położenie pośrednie w stosunku do pozostałych próbek wody. Wyraźna tendencja malejących wartości dolnej granicy zakresu stosowalności, obserwowana w próbkach wody po kolejnych procesach oczyszczania, ulegała odwróceniu w wypadku wody poddanej filtracji przez złożo granulowanego węgla aktywnego (rys. 4 i 5). W wypadku granicy górnej brak było tak wyraźnego kierunku zmian, choć nieznacznie przeważała tendencja malejąca obserwowana również w próbkach wody po wcześniejszych procesach oczyszczania (rys. 4 i 5).

Analiza położenia zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC stanowi też przyczynek do dyskusji nad jego miejscem w układzie technologicznym oczyszczania wody. Ostatecznie decydują o tym przesłanki ekonomiczne, niemniej



Rys. 5. Granice zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC po kolejnych etapach oczyszczania wody

wskazówką może być też porównanie skuteczności procesu lokowanego w różnych miejscach układu technologicznego. Uzyskane obniżenie wartości głównych wskaźników zanieczyszczenia wody substancjami organicznymi wykazało wyraźnie, że najwyższe usuwanie domieszek organicznych w procesie MIEX[®]DOC miało miejsce w wypadku oczyszczania wody surowej, a różnice w stosunku do dalszych lokalizacji były tym większe, im wyższy był poziom zanieczyszczenia organicznego wody surowej (rys. 6). Skuteczność zmniejszenia wartości wskaźników w kolejnych lokalizacjach procesu MIEX[®]DOC – po koagulacji, ozonowaniu lub filtracji przez złożo węgla aktywnego – wyraźnie malały, choć wystąpiły też incydentalne wzrosty związane ze stosowaniem ozonowania, które może zwiększyć udział frakcji anionowej RWO w efekcie rozpadu struktur aromatycznych. Niemniej nawet te sporadyczne wzrosty daleko odbiegały od efektów uzyskanych w wypadku użycia procesu MIEX[®]DOC do oczyszczania wody surowej. Wydaje się, że najmniej uzasadnione jest stosowanie procesu MIEX[®]DOC po filtrach sorpcyjnych, zwłaszcza że wymiana anionowa wpływa korzystnie na przebieg następującej po niej adsorpcji na węglu aktywnym [17], co dodatkowo przemawia za taką, a nie odwrotną sekwencją tych procesów.



Rys. 6. Obniżenie wartości wskaźników zanieczyszczenia organicznego wody w procesie MIEX[®]DOC stosowanym po kolejnych procesach oczyszczania

Analiza zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC sugeruje, że nakłady konieczne do realizacji procesu mogą być wyższe w wypadku jego lokalizacji na początku układu technologicznego, w porównaniu z innymi lokalizacjami. Wynika to z położenia zakresu stosowalności procesu, które w wypadku oczyszczania wody surowej odpowiadało nieco wyższym wartościom iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu niż w wypadku innych lokalizacji (rys. 5). Obserwowane różnice były jednak stosunkowo niewielkie (do 20% w wypadku FP_{min} oraz do 17% w wypadku FP_{maks}), gdy efekty usuwania zanieczyszczeń organicznych różniły się znacząco (rys. 6). Otwarte pozostaje pytanie o koszt jednostkowy usuwania zanieczyszczeń organicznych w poszczególnych procesach technologicznych.

Podsumowanie

Analiza położenia zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC służy wskazaniu racjonalnych wartości podstawowych parametrów procesu, dawki żywicy i czasu kontaktu. Zakres ten ograniczony jest skrajnymi wartościami iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu (FP_{min} ; FP_{maks}), określonymi na podstawie badania przebiegu krzywej kinetycznej. W badaniach nie stwierdzono wyraźnie powtarzalnych relacji w przebiegach krzywych kinetycznych procesu stosowanego w różnych miejscach ciągu technologicznego oczyszczania wody. Wyrażna była natomiast tendencja do obniżania wartości dolnej granicy zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC po kolejnych procesach oczyszczania, z wyjątkiem wody po filtracji przez złożo węgla aktywnego. Podobna tendencja w odniesieniu do górnej granicy była znacznie mniej powtarzalna. W ogólnej ocenie wraz z postępującym oczyszczaniem wody zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC ulegał zawężeniu oraz nieznaczniemu przesunięciu w kierunku niższych wartości iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu.

W konsekwencji można wnioskować, że lokowanie procesu wymiany anionowej po kolejnych procesach oczyszczania wody będzie się wiązało z malejącymi nakładami na jego realizację. Biorąc jednak pod uwagę znacznie szybciej malejące ładunki usuwanych zanieczyszczeń, nakłady jednostkowe będą wzrastały.

Autorzy dziękują kierownictwu Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o. we Wrocławiu za umożliwienie 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. 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.
3. 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.

4. 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.
5. MIEX®PRESS International. Issue 2, June 2005.
6. R. LANGE, J. TATTERSALL, C. BOTICA, P. SMITH: Design and construction of the world's first large scale MIEX® water treatment plant. 19th Federal AWWA Convention, April 1–4, 2001, Canberra, Australia.
7. M. MOŁCZAN: Wpływ dawki żywicy i czasu kontaktu na usuwanie zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX®DOC. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 3, ss. 35–38.
8. M. MOŁCZAN, A. KARPIŃSKA: Badania wpływu charakterystyki zanieczyszczeń organicznych wody powierzchniowej na zmianę zakresu stosowalności procesu MIEX®DOC. *Ochrona Środowiska*, 2006, nr 4, ss. 45–48.
9. Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska we Wrocławiu. Ocena stanu jakości rzek województwa Dolnośląskiego w 2005 r. www.wroclaw.pios.gov.pl.
10. Wojewódzka baza danych AQUA. www.wroclaw.pios.gov.pl.
11. MIEX®DOC Resin Process, Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.
12. Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington 1995.
13. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Oczyszczanie wody barwnej w procesach wymiany jonowej i koagulacji. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2007, nr 1, ss. 18–21.
14. D.P. SAROJ, A. KUMAR, P. BOSE, V. TARE, Y. DHOPAV-KAR: Mineralization of some natural organic compounds by biodegradation and ozonation. *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 9, pp. 1921–1933.
15. B. LANGLAIS, D.A. RECKHOW, D.R. BRINK [Eds.]: Cooperative Research Report. Ozonation in Water Treatment. Applications and Engineering. Lewis Publishers, AWWRF and Compagnie Generale des Eaux 1991.
16. Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies. AWWA, 4th ed., McGraw-Hill, Inc. New York 1990.
17. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Usuwanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany jonowej, koagulacji i adsorpcji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2006, tom 9, nr 2, ss. 185–195.

Mołczan, M., Karpińska, A. The Effect of the Water Treatment Train on the Range of Applicability for the MIEX®DOC Process. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 11–17.

Abstract: The position of the range of applicability for the MIEX®DOC process was analyzed in order to indicate the rational values for the basic parameters of the process (resin dosage, contact time). The applicability range was found to be limited by the extreme values of the product of resin dosage and contact time (FP_{min} ; FP_{max}) defined from the plot of the kinetic curve. The position of the applicability range was determined by analyzing samples of surface water (taken in for municipal supply to the city of Wrocław) treated via a treatment train involving coagulation, sand filtration, direct ozonation, GAC filtration and disinfection. The study revealed no apparently repeatable relations in the plots of the kinetic curves for the process applied at various points of the treatment train. However,

the lower limit values of the applicability range showed a tendency to decrease after successive unit processes (except after GAC filtration). As for the upper limit values of the applicability range, this tendency was less repeatable. It was demonstrated that as the efficiency of the treatment process increased, the applicability range for the MIEX®DOC process became narrower, and there was a slight shift towards the lower values of the product of resin dosage and contact time. Hence, it can be concluded that the location of the anion exchange process after successive unit processes will involve decreasing operating expenses. But taking into account the decrease in the quantity of the organics removed (which proceeds at a much faster rate), unit expenses will tend to increase.

Keywords: Water treatment, organics removal, ion exchange, MIEX® resin, resin dosage, contact time, coagulation, sand filtration, ozonation, adsorption/biosorption.