

Marek Molczan

Wpływ zjawiska pęcznienia na pomiar dawki żywicy jonowymiennej MIEX[®]

W wielu pracach eksperymentalnych i przeglądowych opublikowanych w ostatnich latach uznano technikę wymiany anionowej, w szczególności z wykorzystaniem magnetycznej żywicy proszkowej MIEX[®], za przydatną i obiecującą metodę usuwania rozpuszczonych naturalnych substancji organicznych z wody ujmowanej z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi [1–14]. Wyselekcjonowano i częściowo opisano grupę czynników i parametrów eksploatacyjnych wpływających na przebieg i skuteczność procesu magnetycznej wymiany anionowej zarówno w kontekście usuwania substancji organicznych, jak i nieorganicznych [4, 7, 15–22]. Od strony kinetyki reakcji wymiany jonów podstawową rolę odgrywają dawka żywicy i czas kontaktu [12, 23, 24]. W instalacji o ustalonej objętości reaktorów możliwość regulacji wartości czasu kontaktu jest zazwyczaj mała. Skuteczność procesu może być wówczas sterowana wartością dawki żywicy lub jej wysycenia, które z kolei jest regulowane wartością strumienia regeneracji [10]. Zapotrzebowanie na żywicę (oraz środek regenerujący) stanowi najważniejszy aspekt w ocenie konkurencyjności tej metody oczyszczania wody wobec innych technik usuwania substancji organicznych, jak koagulacja czy adsorpcja fizyczna. Wykonywane w tym celu pomiary zawartości (dawki) żywicy muszą być wiarygodne i powtarzalne, z uwzględnieniem zjawiska pęcznienia granul jonitu.

Proszkowa żywica MIEX[®], w odróżnieniu od konwencjonalnych żywic o większych ziarnach, jest dostarczana w postaci suspensji w wodzie. Oznacza to, że jej dawka jest odmierzana w formie spęczniałej. Pęcznienie pod wpływem rozpuszczalnika jest cechą wielu materiałów naturalnych i syntetycznych. Polimerowe żywice jonowymienne pęcznią w kontakcie z wodą w efekcie solwatacji grup funkcyjnych jonitu oraz dążenia do stanu równowagi stężeń wewnętrznego i zewnętrznego roztworu jonowego [25]. Stopień pęcznienia zależy od budowy jonitu, siły wiązań w jego strukturze oraz od właściwości fizycznych i chemicznych roztworu, z którym się kontaktuje, jak na przykład siła jonowa i pH roztworu, temperatura oraz rodzaj wymienianych jonów [26–29]. Obecność wewnętrznego roztworu jonowego umożliwia wnikanie składników rozpuszczonych do wewnętrznej struktury jonitu oraz silnie wpływa na kinetykę i termodynamikę reakcji wymiany [30].

Ziarna żywicy proszkowej MIEX[®] mają kształt kuli o przeciętnej średnicy około 180 μm [31, 32]. Żywica jest przechowywana i podawana do reaktora w postaci zhydrowanej suspensji, w której upakowanie ziaren nie jest stałe. Regułą jest odmierzanie dawki żywicy poprzez jej umieszczenie w naczyniu pomiarowym oraz zagęszczenie grawitacyjne do stałej objętości. Warunki sedymentacji żywicy, w tym konieczny czas jej zagęszczania, nie są precyzyjnie opisane. Znacznie więcej niejednoznaczności wiąże się z odmierzaniem dawki żywicy wysyconej. Jest to bardzo ważna operacja technologiczna, ponieważ ocena oraz ewentualna korekta zawartości jonitu w działających reaktorach odbywa się wyłącznie przez pomiar dawki żywicy wysyconej, gdy pierwotny wsad rozruchowy odmierzono posługując się żywicą świeżą lub zregenerowaną. Ta sama porcja żywicy świeżej może różnić się upakowaniem oraz objętością zajmowaną w naczyniu pomiarowym od porcji żywicy wysyconej. Wynika to ze zmienności pęcznienia zależnej od wzajemnej równowagi wewnętrznego i zewnętrznego roztworu jonowego, która ulega zmianom wraz z postępującym wysycaniem pojemności jonitu. W tym kontekście znajomość relacji objętości żywicy świeżej i wysyconej stanowi jeden z ważnych aspektów badania, projektowania i eksploatacji reaktorów z żywicą proszkową.

Materiały i metody

W badaniach posługiwano się proszkową żywicą jonowymienną MIEX[®] oraz dwoma rodzajami roztworów, z którymi kontaktował się jonit – wodą zdeminiaralizowaną i roztworem modelowym. Przed przystąpieniem do badań żywicę zregenerowano 12% roztworem NaCl w wodzie zdeminiaralizowanej. Następnie płukano ją wodą zdeminiaralizowaną do stałej przewodności popłuczyn wynoszącej około 20 μS/cm – w pracy tej pod pojęciem żywicy świeżej rozumiano materiał mający pełną zdolność wymienną i pozbawiony nadmiaru składników jonowych w wodzie międzyziarnowej. Suspensja żywicy w wodzie zdeminiaralizowanej posłużyła do przeprowadzenia badań sedymentacji jonitu. W testach laboratoryjnych z reguły do odmierzania dawki stosuje się naczynia miarowe o kształcie cylindrycznym, natomiast w instalacjach pilotowych lub technicznych wykorzystuje się w tym celu lej sedymentacyjny Imhoffa o kształcie stożka. Z tego względu posłużono się obydwoma możliwościami – cylindrem miarowym oraz lejem sedymentacyjnym, każdy o pojemności 100 cm³.

Tabela 1. Parametry naczyniowego testu wielokrotnego
Table 1. Parameters of a multiple loading jar-test

Kod testu*	Dawka żywicy cm ³ /dm ³	Czas kontaktu min	Prędkość obrotowa obr./min	Objętość wody dm ³	Liczba powtórzeń	Krotność wymiany (BV) dm ³ /dm ³
BV-200	20	20	150	2	4	50÷200
BV-400	20	20	150	2	8	50÷400
BV-600	20	20	150	2	12	50÷600
BV-800	20	20	150	2	16	50÷800

*każdy test prowadzono równolegle w dwóch reaktorach; BV – bed volume

Orientacyjnie dobraną porcją żywicy wymieszano w oddzielnym naczyniu, przelano do naczynia miarowego i mierzono zmniejszającą się objętość, którą zajmowała żywica wraz upływem czasu. W każdym wypadku pomiar powtórzono dwukrotnie. Nie odnotowano zerowego czasu sedymentacji, ponieważ bezpośrednio po przeniesieniu wymieszanej żywicy do naczynia miarowego była ona zbyt rozproszona i nie tworzyła wyraźnej linii rozdziału od warstwy wody. Odczyty objętości żywicy dokonano po czasie sedymentacji wynoszącym 0,5 min, 1 min, 2 min, 3 min, 5 min, 7 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min oraz 30 min. Po dokonaniu ostatniego pomiaru kilkakrotnie obracano naczynie miarowe wokół własnej osi. Zabieg taki wykonuje się w celu wyrównania powierzchni żywicy przed ostatecznym odczytem objętości, zwłaszcza gdy istnieje konieczność odbioru (odpipetowania) nadmiaru jonitu w stosunku do ustalonej dawki, co zaburza powierzchnię warstwy żywicy. Po wprowadzaniu naczynia w ruch obrotowy ponownie odczytano objętość żywicy.

Wpływ wysycenia żywicy na jej pęcznienie badano w naczyniowym teście wielokrotnym, którego procedura polega na wielokrotnym kontakcie tej samej porcji żywicy ze świeżymi porcjami wody w ustalonych warunkach (tab. 1). Test prowadzono do założonego stopnia wysycenia żywicy charakteryzowanego wskaźnikiem krotności wymiany (bed volume – BV), którego wartość informuje o krotności objętości oczyszczonej wody w stosunku do zastosowanej objętości jonitu. Po osiągnięciu założonej wartości krotności wymiany test przerywano, zlewano nadmiar wody i dokonywano pomiaru objętości żywicy pozostałej w reaktorze. Z uwagi na znaczenie utrzymania w reaktorze pierwotnej zawartości żywicy dbano szczególnie o zminimalizowanie strat podczas dekantowania nadmiaru wody. W tym celu unoszone ziarna jonitu wychwytywano magnezem. Na potrzeby kolejnego testu odmierzano taką samą dawkę świeżej żywicy i prowadzono test do osiągnięcia kolejnej (większej) wartości krotności wymiany. W ten sposób dokonano pomiarów objętości żywicy przy wysyceniu wynoszącym 200, 400, 600 i 800 wymian. Każde z doświadczeń było powtarzane w celu uniknięcia przypadkowego błędu. Pomiar dawki świeżej żywicy wykonano posługując się suspensją jonitu w wodzie zdemini-ralizowanej i po 20 min sedymentacji. Podczas odbierania nadmiaru żywicy w stosunku do założonej dawki wyrównywano powierzchnię żywicy wykonując ruchy obrotowe naczynia pomiarowego. Dawkę odmierzano w naczyniu o formie cylindrycznej. Objętość żywicy wysyczonej odmierzano w taki sam sposób jak dawkę świeżego jonitu.

We wszystkich testach wielokrotnych oraz podczas pojedynczego zalania porcji żywicy wykorzystywano ten sam roztwór modelowy (RM) składający się z wody torfowiskowej (WT – źródło naturalnych substancji organicznych, przy minimalnej zawartości innych substancji, w tym jonów), wody zdemini-ralizowanej (WZ – rozcieńczalnik

wody torfowiskowej do założonych wartości intensywności barwy oraz zawartości rozpuszczonego węgla organicznego – RWO), dodatku wodorowęglanów (w postaci NaHCO₃ do założonej zasadowości wody ok. 2,5 val/m³). Celem dodatku wodorowęglanów była minimalizacja wpływu zmiany pH roztworu na przebieg procesu. W wodzie pozbawionej zasadowości, a taką była mieszanina WT i WZ, wartość pH maleje wyraźnie w wyniku reakcji wymiany anionów organicznych na jony chlorkowe żywicy anionowymiennej [19]. Zmiana pH oddziałuje nie tylko na dysocjację grup funkcyjnych naturalnych substancji organicznych, ale również na stopień spęcznienia jonitu [26]. Wody składowe zmieszano w proporcjach 1 część WT i 4 części WZ. Źródłem wody torfowiskowej było Wielkie Torfowisko Batorowskie w Górach Stołowych. Charakterystykę wód składowych oraz roztworu modelowego zestawiono w tabeli 2.

Tabela 2. Charakterystyka wód składowych i roztworu modelowego
Table 2. Characteristics of model solution (RM) and its components (WT – peat bog water, WZ – demineralized water)

Wskaźnik, jednostka	WT	WZ	RM
Temperatura, °C	–	–	23,0
pH	4,64	6,30	8,20
Przewodność wł., µS/cm	62,0	6,4	247
Zasadowość og., val/m ³	0,1	0,1	2,6
Chlorki, gCl ⁻ /m ³	0,0	0,0	0,0
OWO, gC/m ³	37,60	0,70	7,75
RWO, gC/m ³	37,55	0,45	7,63
RWN*, gC/m ³	2,91	0,37	30,27
Barwa, gPt/m ³	254	0,3	56,2
Abs. w UV _{254nm} ^{1m}	214	0,2	41,9
SUVA ₂₅₄ , m ³ /gC-m	5,71	–	5,49

WT – woda torfowiskowa, WZ – woda zdemini-ralizowana

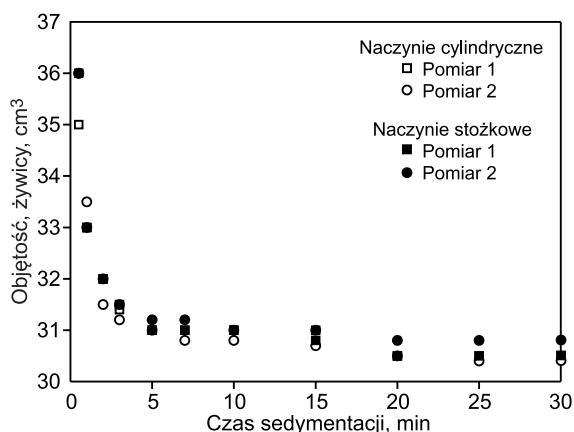
RM – roztwór modelowy (1 WT+4 WZ+NaHCO₃)

*rozpuszczony węgiel nieorganiczny

W celu określenia wpływu roztworu, z którym kontaktuje się świeży jonit na objętość zajmowaną w naczyniu pomiarowym, odmierzono porcję żywicy jak do testu wielokrotnego (40 cm³), odpipetowano nadmiar wody zdemini-ralizowanej znajdującej się ponad warstwą jonitu, a następnie zalano go roztworem modelowym do łącznej objętości wody i żywicy wynoszącej 100 cm³. Następnie całość wymieszano i poddano sedymentacji w czasie 20 min, który uznano za wystarczający w oparciu o wyniki doświadczenia z zagęszczaniem żywicy w wodzie zdemini-ralizowanej. Końcową objętość żywicy odmierzano w taki sam sposób jak w teście wielokrotnym, czyli z kilkakrotnym obrotem naczynia pomiarowego po fazie zagęszczania grawitacyjnego. Badanie powtórzono dwukrotnie. Pomiaru wykonywano w naczyniu cylindrycznym.

Dyskusja wyników

Sedymentacja żywicy w kolejnych powtórzeniach przebiegała w sposób bardzo powtarzalny (rys. 1). Nie stwierdzono też różnic wynikających z kształtu naczynia. W pierwszych pięciu minutach warstwa jonitu zmniejszała się wyraźnie. Między 5. a 20. minutą średnia zmiana objętości wyniosła 1,6% w stosunku do końcowej, ustabilizowanej wartości ($30,5 \text{ cm}^3$), która po czasie 20 min nie ulegała już zmianom. Doświadczenie potwierdziło zasadność przyjmowania zalecanego dotychczas 20-minutowego czasu zagęszczania żywicy przy ustalaniu jej dawki [33]. Błąd, jaki można popełnić odczytując objętość jonitu po czasie mniejszym (ale większym od 5 min) jest mały i nie powinien przekraczać 2%. Bezwzględnie nie powinno się dokonywać pomiarów dawki w czasie sedymentacji krótszym niż 5 min. Zalecany czas 20 min można uznać za w pełni bezpieczny w aspekcie powtarzalności wyników. Zagęszczanie żywicy proszkowej bez odbierania jej nadmiaru (np. w celu odmierzenia założonej dawki) nie wymaga wyrównywania powierzchni jonitu w naczyniu pomiarowym. Jednak w wielu wypadkach istnieje potrzeba wyrównania powierzchni warstwy jonitu w celu dokładnego odczytania objętości. Wykonany w tym celu obrót naczynia pomiarowego wokół osi spowodował zmniejszenie objętości zajmowanej przez żywicę o około 5% (do 29 cm^3). W każdym z czterech powtórzeń (po dwa w przypadku naczyń cylindrycznego i stożkowego) uzyskano dokładnie taki sam wynik, mimo że wartości początkowe różniły się w skrajnym wypadku o około $0,5 \text{ cm}^3$.



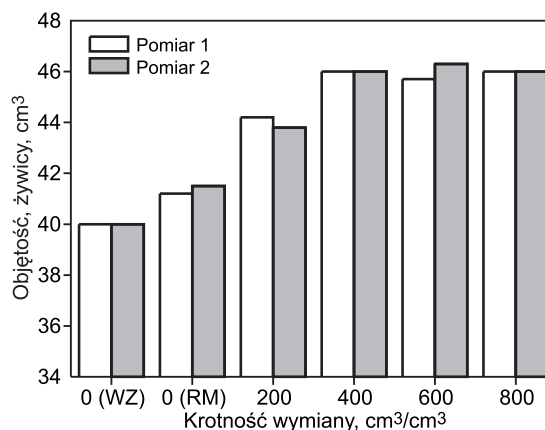
Rys. 1. Przebieg sedymentacji świeżej żywicy w wodzie zdeminielizowanej

Fig. 1. Fresh resin sedimentation in demineralized water

Procedury laboratoryjne różnią się od postępowania z żywicą proszkową w warunkach instalacji technicznej. Trudno sobie wyobrazić, że regeneracja jonitu pracującego w warunkach technicznych będzie się kończyła jego dokładnym odpłukiwaniem oraz gromadzeniem do użycia w postaci suspensji w wodzie zdeminielizowanej. Wykorzystywana w tym celu będzie woda oczyszczona lub woda wodociągowa. Zamiana wody zdeminielizowanej na małą objętość roztworu modelowego (aby nie wpłynąć na wysycenie jonitu) spowodowała zwiększenie objętości warstwy żywicy o około 3,5%. Uzyskane wyniki pokazują, że rodzaj użytej wody może wpływać na odmierzaną objętość żywicy poprzez jej zróżnicowane pęcznienie. Tylko woda pozbawiona składników rozpuszczonych (np. woda zdeminielizowana), w tym jonów, zapewnia stałe odniesienie przy odmierzaniu dawki żywicy proszkowej. Gdy zachowanie

precyzji pomiarów ma istotne znaczenie, w szczególności we wszystkich badaniach laboratoryjnych, a może również pilotowych, pomiar dawki powinno się odnosić do jednego standardu, jakim niewątpliwie jest suspensja jonitu w wodzie zdeminielizowanej.

Żywica wysycona (rys. 2) przy krotności wymiany $200 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ zajmowała objętość o 10% większą niż ta sama porcja jonitu świeżego w wodzie zdeminielizowanej oraz 6,5% większą niż w roztworze modelowym. Przy krotności wymiany $400 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ wartości te wynosiły odpowiednio 15% i 11% i nie zmieniały się przy dalszym wysycaniu jonitu. Doświadczenie przerwano, gdy trzy kolejne pomiary (krotności wymiany $400 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$, $600 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ i $800 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) dały ten sam wynik. Biorąc pod uwagę, że pełne wysycenie jonitu następuje przy krotności wymiany mierzonej w tysiącach, a typowe wartości tego wskaźnika w procesie MIEX® DOC mieszczą się w granicach $1000\text{--}2000 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ [33], to należy ocenić, że równowaga pęcznienia została osiągnięta stosunkowo szybko (krotność wymiany $400 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$) i należy oczekiwać, że stopień spęcznienia żywicy pracującej w typowo obciążonym reaktorze będzie względnie stały. W każdym wypadku powinien być jednak uwzględniany wpływ pęcznienia na odmierzane dawki żywicy świeżej oraz odpowiadające im zawartości żywicy wysyczonej znajdującej się w reaktorze. Przy założeniu dawki żywicy świeżej w wodzie zdeminielizowanej wynoszącej $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ uzyskane wyniki oznaczają, że zmierzona zawartość jonitu w reaktorze wyniesie $23 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$. Nieuwzględnienie pęcznienia spowoduje odebranie nadmiaru żywicy z reaktora i zmniejszenie jej dawki. Brak świadomości różnic objętości zajmowanej przez jonit świeży i wysycony może znacznie utrudnić zrównoważenie dawkowania żywicy świeżej i odbieranie żywicy wysyczonej, ponieważ logiczniejszym wydaje się zachowanie równowagi przy wprowadzaniu i odbieraniu tej samej objętości jonitu.



Rys. 2. Zmiana objętości żywicy w trakcie wysycania jej pojemności

Fig. 2. Change in resin volume upon saturation

Badając zmiany objętości jonitu trudno jest uzyskać wyraźny rozdział wpływu zamiany roztworu, z którym kontaktuje się żywica od zjawiska jej stopniowego wysycania. Każdy dodatek roztworu zawierającego jony zapoczątkowuje proces wymiany jonowej zmieniający udział poszczególnych jonów ruchomych w materiale żywicy, a także wpływa na wzajemną równowagę wewnętrznego i zewnętrznego roztworu jonowego. Z drugiej strony ograniczenie dodatku roztworu modelowego spowodowało, że w mieszaninie pozostała porowa i międzyziarnowa woda

zdemineralizowana. Dodając 60 cm³ roztworu modelowego do 40 cm³ żywicy osiągnięto stan, w którym niewątpliwie wysycenie żywicy było pomijalnie małe, lecz roztwór modelowy uległ częściowemu rozcieńczeniu wodą demineralizowaną. Z tych względów otrzymane dane doświadczalne były obarczone pewną niedoskonałością, której należy mieć świadomość. Uzyskane wyniki pokazały, że postępujące wysycanie pojemności jonitu przynosiło istotnie większy wzrost pęcznienia (do 15% wobec objętości suspensji w wodzie zdemineralizowanej) niż sama zamiana wody zdemineralizowanej na roztwór modelowy (ok. 3,5%).

Dawka żywicy proszkowej stanowi podstawowy parametr każdego przedsięwzięcia związanego z jej wykorzystaniem. W różnego typu badaniach nad dawką żywicy wyznacza się szereg istotnych parametrów procesu, w tym charakterystyczne dawki – równoważną [34], skuteczną [23] czy minimalną [18]. W warunkach eksploatacji instalacji technicznej dawka jest jednym z podstawowych parametrów podlegających kontroli, weryfikacji i ewentualnej korekcie. Rezultaty badań mają znaczenie przy projektowaniu procesu, ale służą też do porównania wyników otrzymanych przez różnych autorów. W każdym wypadku zachowanie jednolitych procedur badawczych, w tym uwzględnienie zmienności odmierzanych dawek żywicy wynikającej z jej pęcznienia, pozwoli uniknąć błędów i nieścisłości.

Podsumowanie

Wykazano, że czas sedymentacji świeżej żywicy proszkowej MIEX[®] był stosunkowo krótki. Względna stabilizacja objętości warstwy następowała już po około 5 min i w krótszym czasie bezwzględnie nie powinno się dokonywać pomiarów dawki jonitu. Czas 20 min, po którym nie obserwowano już zmian objętości żywicy, można uznać za w pełni bezpieczny w aspekcie powtarzalności otrzymanych wyników. Stosowane często przy odmierzaniu dawki wyrównywanie powierzchni żywicy zmniejszało objętość warstwy o około 5%. Jednolitość procedury wymaga, aby jeśli w niektórych wypadkach konieczne jest wyrównanie powierzchni prowadzić je przy każdym pomiarze i w taki sam sposób. Kształt naczynia miarowego, cylindryczny lub stożkowy, nie miał wpływu na odmierzaną dawkę żywicy.

Rodzaj wody użytej do przygotowania suspensji żywicy może wpływać na odmierzaną objętość jonitu poprzez jego zróżnicowane pęcznienie. Stwierdzono 3,5% wzrost objętości porcji żywicy po zamianie wody zdemineralizowanej na roztwór modelowy zawierający kompozycję organicznych i nieorganicznych składników rozpuszczonych. Jediną możliwością uzyskania względnie stałego odniesienia przy pomiarze dawki jonitu, zwłaszcza w aspekcie porównywania wyników różnych badań, jest posługiwanie się suspensją żywicy w wodzie zdemineralizowanej.

Postępujące wysycanie żywicy również wpływało na równowagę wewnętrznego i zewnętrznego roztworu jonowego, a przez to na zmianę objętości zajmowanej przez określoną porcję jonitu. Rosnące pęcznienie żywicy obserwowano aż do obciążenia jonitu odpowiadającego krotności wymiany 400 cm³/cm³, po czym ulegało ono stabilizacji. Wówczas wzrost objętości porcji jonitu wyniósł 15% w stosunku do pomiaru zawartości świeżej żywicy dokonanego w wodzie zdemineralizowanej oraz około 11% w stosunku do pomiaru dokonanego w roztworze modelowym. Maksymalne pęcznienie stwierdzono przy stosunkowo małym obciążeniu jonitu, dlatego należy oczekiwać,

że stopień spęcznienia żywicy pracującej w typowo obciążonym reaktorze będzie względnie stały. Wpływ procesu pęcznienia na odmierzane dawki żywicy świeżej oraz odpowiadające im zawartości żywicy wysyczonej powinny być brane pod uwagę zarówno w badaniach, jak i podczas eksploatacji procesu wymiany jonowej z użyciem żywic proszkowych.

Pracę częściowo sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na realizację badań statutowych w ramach projektu Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr S10-040.

LITERATURA

1. J.N. APPLE, T.H. BOYER: Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness. *Water Research* 2010, Vol. 44, No. 8, pp. 2419–2430.
2. B. BOLTO, D. DIXON, R. ELDRIDGE, S. KING, K. LINGE: Removal of natural organic matter by ion exchange. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 20, pp. 5057–5065.
3. T.H. BOYER, P.C. SINGER: Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange. *Environmental Science & Technology* 2008, Vol. 42, No. 2, pp. 608–613.
4. T.H. BOYER, P.C. SINGER, G.R. AIKEN: Removal of dissolved organic matter by anion exchange: Effect of dissolved organic matter properties. *Environmental Science & Technology* 2008, Vol. 42, No. 19, pp. 7431–7437.
5. Y.H. CHOI, J.H. KWEON, Y.M. JEONG, S. KWON, H.S. KIM: Effects of magnetic ion-exchange resin addition during coagulation on floc properties and membrane filtration. *Water Environment Research* 2010, Vol. 82, No. 3, pp. 259–266.
6. E.R. CORNELISSEN, N. MOREAU, W.G. SIEGERS, A.J. ABRAHAMSE, L.C. RIETVELD, A. GREFFE, M. DIGNUM, G. AMY, L.P. WESSELS: Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions. *Water Research* 2008, Vol. 42, No. 1–2, pp. 413–423.
7. J.P. CROUE, D. VIOLLEAU, C. BODAIRE, B. LEGUBE: Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Water Science & Technology* 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 207–214.
8. M. DRIKAS, M. DIXON, J. MORRAN: Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal. *Water Research* 2011, Vol. 45, No. 4, pp. 1539–1548.
9. P.C. SINGER, T.H. BOYER, A. HOLMQUIST, J. MORRAN, M. BOURKE: Integrated analysis of NOM removal by magnetic ion exchange. *Journal American Water Works Association* 2009, Vol. 101, No. 1, pp. 65–73.
10. M. MOŁCZAN, A.M. KARPIŃSKA-PORTELA: Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej. *Ochrona Środowiska* 2009, vol. 31, nr 1, ss. 31–36.
11. M. MOŁCZAN, A. KARPIŃSKA: Wpływ układu oczyszczania wody na zakres stosowalności procesu MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 1, ss. 11–17.
12. A.M. KARPIŃSKA, R.A.R. BOAVENTURA, V.J.P. VILAR, A. BILYK, M. MOŁCZAN: Applicability of MIEX[®]DOC process for organics removal from NOM laden water. *Environmental Science & Pollution Research* 2013, Vol. 20, No. 6, pp. 3890–3899.
13. P.A. NEALE, A.I. SCHÄFER: Magnetic ion exchange: Is there potential for international development? *Desalination* 2009, Vol. 248, No. 1–3, pp. 160–168.
14. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 1, ss. 1–8.
15. L. DING, X. LU, H. DENG, X. ZHANG: Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2012, Vol. 51, No. 34, pp. 11226–11235.

16. L. DING, C. WU, H. DENG, X. ZHANG: Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, Vol. 376, No. 1, pp. 224–232.
17. L. DING, C. WU, H. DENG, C. WU, X. HAN: Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin. *Chemical Engineering Journal* 2012, Vol. 181–182, pp. 360–370.
18. S. QI, L.C. SCHIDERMAN, T.H. BOYER: Determining minimum ion exchange resin usage for NOM removal. *Journal of Environmental Engineering* 2012, Vol. 138, No. 10, pp. 1058–1066.
19. M. MOŁCZAN: Wpływ warunków mieszania na kinetykę usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej. *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 1, ss. 9–16.
20. 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.
21. M. RAJCA: The influence of selected factors on the removal of anionic contaminants from water by means of ion exchange MIEX[®]DOC process. *Archives of Environmental Protection* 2012, No. 1, pp. 115–121.
22. M.R.D. MERGEN, B.J. ADAMS, G.M. VERO, T.A. PRICE, S.A. PARSONS, B. JEFFERSON, P. JARVIS: Characterization of natural organic matter (NOM) removed by magnetic ion exchange resin (MIEX[®] resin). *Water Science and Technology: Water Supply* 2009, Vol. 9, No. 2, pp. 199–205.
23. M. MOŁCZAN: Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, nr 1, ss. 45–48.
24. W. CHEN, Y. LIU, C. LIU: Preparation and use of magnetic poly(glycidyl methacrylate) resin in drinking water treatment. *Journal of Applied Polymer Science* 2013 (DOI: 10.1002/app.39117).
25. A. GIERAK: Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej. *Ochrona Środowiska* 1997, vol. 19, nr 2, ss. 19–27.
26. M. KAMIŃSKI: Chromatografia cieczoza. Chromatografia jonowymienna i jonowa (rozdz. 6). Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk 2004.
27. J.P. CHEN, L. YANG, W.-J. NG, L.K. WANG, S.-L. THONG: Handbook of Environmental Engineering. Volume 4: Advanced Physicochemical Treatment Processes: Ion Exchange (chapter 8). The Humana Press Inc., Totowa, NJ 2006.
28. R.E. ANDERSON: Ion-exchange separation. In: P.A. SCHWEITZER [Ed.]: Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers, 3rd ed., McGraw-Hill, New York 1996.
29. D.A. CLIFFORD: Ion exchange and inorganic adsorption. In: D. LETTERMAN [Ed.]: Water Quality and Treatment, 5th ed., McGraw-Hill, New York 1999.
30. D.A. CLIFFORD: Ion exchange and inorganic adsorption. In: F.W. PONTIUS [Ed.]: Water Quality and Treatment, 4th ed., McGraw-Hill, New York 1990.
31. M. SLUNJSKI, K. CADEE, J. TATTERSALL: MIEX[®] resin water treatment process. Proc. 'Aquatech', Amsterdam 2000 (www.miexresin.com/files/publishedPapers/AquatechNL2000.pdf).
32. M.J. SEMMENS, M. BURCKHARDT, D. SCHULER, P. DAVICH, M. SLUNJSKI, M. BOURKE, H. NGUYEN: An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX[®]) for NOM removal. Proc. 'AWWA Annual Conference', Denver 2000 (www.miexresin.com/files/publishedPapers/SPRWS_AWWA_Paper_2000.pdf).
33. MIEX[®]DOC Resin Process. Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.
34. T.H. BOYER, P.C. SINGER: A pilot-scale evaluation of magnetic ion exchange treatment for removal of natural organic material and inorganic anions. *Water Research* 2006, Vol. 40, No. 15, pp. 2865–2876.

Molczan, M. Influence of Swelling Phenomenon on MIEX[®] Ion Exchange Resin Dose Accuracy. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 2, pp. 9–13.

Abstract: Swelling of ion exchange resins depends on solvation of functional groups and tendency to reach equilibrium between internal and external ionic solutions. These phenomena lead to changes in volume of an ionite portion. Sedimentation time of a fresh MIEX[®] powdered resin in demineralized water was experimentally estimated at approximately 5 min. Therefore, any shorter time should definitely not be used for the ionite dose measurements. It has been proven that solution type used to prepare the resin suspension affects the ionite volume as a result of variations in its swelling. 3.5% increase in resin volume was determined after switching from demineralized water to model solution containing composition of dissolved organic and inorganic constituents. Therefore, in order to obtain a fixed reference value only resin suspension in demineralized water should be applied when calculating a dose (especially,

when comparing different study results). Progressing resin saturation resulted in change in the volume of a certain ionite portion. Swelling increase was being observed until ionite load corresponding to the bed volume of 400 cm³/cm³ was reached, and then it stabilized. At that point an increase in the ionite volume was 15% when compared to the value for the fresh resin in demineralized water and about 11% when compared to the initial resin volume in the model solution containing natural organic substances. The maximum swelling was reported at the relatively small ionite load, therefore the degree of swelling of a resin working in a typically loaded reactor is expected to be constant. The impact of swelling on the measured doses of fresh resin and on the corresponding amounts of saturated resin should be considered not only in experiments but also while exploiting powdered resins in the ion exchange process.

Keywords: Water treatment, ion exchange, powdered resin, MIEX[®] resin, swelling, bed volume, NOM removal.