

Marek Mołczan

Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX[®] DOC

Proces MIEX[®]DOC, stosowany do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody przy pomocy wymiany anionowej, opisują parametry procesowe, do których zalicza się czas kontaktu oczyszczanej wody z żywicą anionowymienną MIEX[®], dawkę żywicy oraz krotność wymiany objętości żywicy [1,2]. Dawka żywicy i czas kontaktu, jako parametry kinetyki reakcji wymiany jonowej, są wspólnie badane w teście naczyniowym określanym mianem kinetycznego [3]. Test ten polega na mieszaniu badanej wody z różnymi dawkami żywicy, przy rosnącym czasie kontaktu, i jest pierwszym i podstawowym elementem badania procesu MIEX[®]DOC. Interpretacja wyników testu kinetycznego ma podstawowe znaczenie przy wykonywaniu kolejnych, określonych w procedurze [4], doświadczeń laboratoryjnych (np. test symulacyjny badający parametr krotności wymiany objętości żywicy) oraz badań pilotowych.

Jedną z koncepcji analizy wyników testu kinetycznego jest poszukiwanie tzw. zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC [5–7]. Postępowanie to pozwala na określenie wzajemnych relacji dawki żywicy oraz czasu kontaktu, umożliwiających prowadzenie procesu w optymalnych warunkach. Zakres stosowalności procesu ma duże znaczenie praktyczne, jednak nie zamyka drogi do innych interpretacji. Kolejną możliwością jest analiza wyników testu prowadząca do opisu kinetyki procesu. Podstawę tego postępowania stanowi matematyczny zapis wyników testu kinetycznego w postaci zależności funkcyjnej.

Wynik testu kinetycznego

Wynikiem testu kinetycznego procesu MIEX[®]DOC jest zależność pozostałej zawartości usuwanego substratu (c_e) od czasu kontaktu (t) i dawki żywicy (d) (rys. 1). Metodyczna analiza uzyskanego wyniku wymaga zapisania go w postaci zależności funkcyjnej, która dobrze aproksymuje punkty doświadczalne, a jej współczynniki mają sens fizyczny, istotny z punktu widzenia interpretacji wyniku. Według tych kryteriów wyselekcjonowano funkcję wykładniczą w postaci (rys. 1):

$$c_e = c_{\infty} + c_u e^{-t/\tau} \quad (1)$$

w której:

c_e – pozostała zawartość substratu, g/m^3 , val/m^3

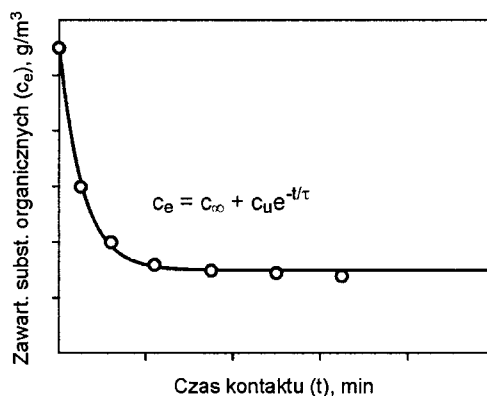
c_{∞} – pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia, g/m^3 , val/m^3

c_u – usunięta zawartość substratu, g/m^3 , val/m^3

t – czas kontaktu, min

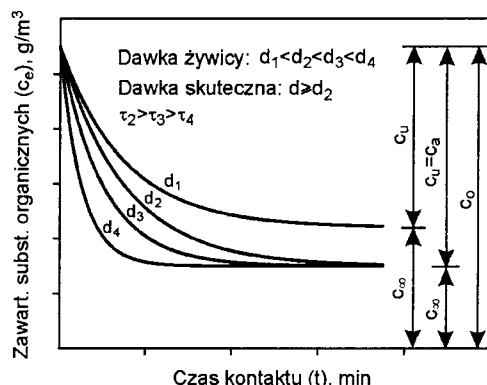
τ – stała czasowa usuwania substratu (czas, po którym usunięto $[1-1/e]c_u$, czyli ok. $0,63c_u$), min

e – liczba Eulera ($e=2,718281\dots$)



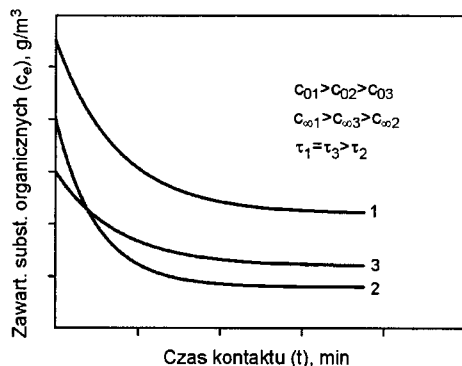
Rys. 1. Aproksymacja wyniku testu kinetycznego funkcją wykładniczą (1)

W procesie MIEX[®]DOC usuwane są z wody domieszki i zanieczyszczenia o charakterze anionowym. Substratem reakcji wymiany jonowej są zatem aniony, zarówno organiczne jak i mineralne. Zależność (1) może być wykorzystana do opisu usuwania sumy anionów oraz poszczególnych składników anionowych. Specyficznym przypadkiem zastosowania formuły (1) jest opis usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. Wskaźniki zawartości substancji organicznych nie wyróżniają ich frakcji anionowej. Zależność (1) uwzględnia tę specyfikę w formie przesunięcia krzywej aproksymującej w stosunku do osi odciętych o wartość c_{∞} , odpowiadającą zawartości frakcji nieusuniętej (rys. 2). Krzywe aproksymujące przecinają oś rzędnych w punkcie odpowiadającym wartości początkowego stężenia substratu ($0; c_0$), a następnie malejąco dążą do wartości opisującej zawartość frakcji nieusuniętej,



Rys. 2. Przebieg krzywych aproksymujących wyniki testów kinetycznych przy jednym rodzaju wody i zróżnicowanych dawkach żywicy; ilustracja sensu fizycznego parametrów równania (1)

która stanowi asymptotę krzywej. W wypadku analizy wody pochodzącej z jednego źródła (rys. 2), przy różnych dawkach żywicy MIEX[®], krzywe wychodzą ze wspólnego punktu (0; c₀) i dążą do asymptoty, której położenie jest funkcją dawki żywicy i stabilizuje się po osiągnięciu pewnej dawki granicznej. Skutkiem zwiększania dawki jest również większa wypukłość krzywej. W wypadku porównawczej analizy wód pochodzących z różnych źródeł (rys. 3) krzywe aproksymujące wychodzą z różnych punktów początkowych (0; c₀) charakteryzujących dane źródło wody, a ich dalszy przebieg uzależniony jest od zawartości substratu oraz dawki żywicy.



Rys. 3. Przebieg krzywych aproksymujących wyniki testów kinetycznych przy różnych rodzajach wody

Rysunek 2 przedstawia nieco uproszczony obraz testu kinetycznego. W rzeczywistości przebiegi krzywych nie zmierzają idealnie do wspólnej asymptoty o rzędnej c_∞, niemniej przy rosnących dawkach żywicy różnice w wartości asymptoty maleją, a następnie wahają się wokół średniej, co można zaobserwować w licznych doniesieniach literaturowych [8–11]. Wartość c_∞ opisuje zawartość frakcji nieanionowej substancji organicznych, pod warunkiem wykonania pomiarów przy zastosowaniu skutecznej dawki żywicy. Za dawkę skuteczną uznaje się taką dawkę żywicy, przy której uzyskana wartość c_∞ nie może być już obniżona po zwiększeniu dawki. Przy każdej dawce skutecznej formuła (1) przyjmuje postać:

$$c_e = c_{\infty} + c_a e^{-t/\tau} \quad (2)$$

przy czym:

$$c_0 = c_{\infty} + c_a \quad (3)$$

c₀ – całkowita zawartość substancji organicznych w badanej wodzie, g/m³

c – zawartość frakcji nieanionowej (nie usuwanej w wymianie anionowej) substancji organicznych, g/m³

c_a – zawartość frakcji anionowej (usuwanej w wymianie anionowej) substancji organicznych, g/m³

W praktyce eksploatacyjnej nie powinna być stosowana dawka żywicy inna niż dawka skuteczna.

Formalnie za substrat procesu MIEX[®] DOC można uznać tylko frakcję anionową substancji organicznych, co każe traktować człon c_∞ w formułach (1)–(3) jako zbędny. Jednakże jego pozostawienie umożliwia wyznaczenie frakcji anionowej (usuwanej w wymianie anionowej – c_a) oraz nieanionowej (nie usuwanej w wymianie anionowej – c_∞) substancji organicznych wprost z wyniku testu kinetycznego, opartego na pomiarach wskaźników zawartości substancji organicznych niewyróżniających ich frakcji anionowej. Możliwość tę wykorzystano w praktyce w pracy [12].

Rozdział frakcji anionowej i nieanionowej substancji organicznych w teście kinetycznym może budzić wątpliwości, ponieważ wymiana jonowa nie musi być jedynym mechanizmem usuwania substancji organicznych na żywicy anionowymiennej. Frakcja anionowa (usuwana w wymianie anionowej) nie musi być tożsama z sumą substancji organicznych zawierających zdysocjowane grupy funkcyjne o charakterze anionowym, a ewentualna równoważność obu frakcji wymaga udowodnienia. Powyższe zastrzeżenie, o ile w ogóle może dotyczyć żywicy MIEX[®], to w znacznie mniejszym stopniu niż innych wymienniczy. Oryginalny sposób sieciowania żywicy MIEX[®] istotnie ogranicza możliwość trwałego wiązania substancji organicznych, skutkującym blokowaniem jonitu (tzw. fouling). W praktyce całość związanego ładunku substancji organicznych jest usuwana z żywicy podczas jej regeneracji chlorkiem sodu [13], gdy usunięcie substancji związanych z żywicą według mechanizmu innego niż wymiana jonowa wymaga stosowania metod regeneracji adekwatnych do mechanizmu wiązania. Nie jest wykluczone, że za część ładunku substancji organicznych usuwanych w warunkach wysokiego wysycenia żywicy odpowiada również mechanizm sorpcyjny, niemniej jest to tylko przypuszczenie, a stan taki jest daleki od warunków typowego testu kinetycznego.

Stała czasowa (τ) określa czas kontaktu potrzebny do usunięcia procentowo stałej zawartości frakcji anionowej substancji organicznych. Zawartość substancji organicznych pozostałych po czasie t=τ określa zależność (rys. 4):

$$c_e(t=\tau) = c_{\infty} + \frac{c_u}{e} \quad (4)$$

Wówczas w wodzie pozostaje około 36,8% frakcji możliwej do usunięcia (c_u):

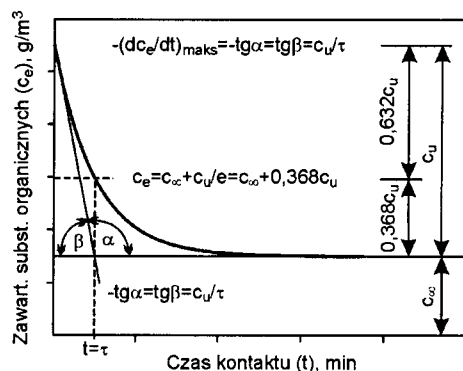
$$\frac{1}{e} c_u = 0,368 c_u \quad (5)$$

przy usunięciu około 63,2%:

$$(1 - 0,368)c_u = 0,632 c_u \quad (6)$$

Wartość parametru τ może pośrednio wskazywać na przydatność metody wymiany anionowej do oczyszczania wody. Im krótszy jest czas potrzebny do usunięcia procentowo stałej zawartości (63,2%) frakcji usuwanej, tym przydatność tej metody jest większa.

Wartości parametrów τ oraz c_u lub c_a w równaniach (1) i (2) opisują z kolei początkową szybkość usuwania substratu,



Rys. 4. Wyznaczenie maksymalnej szybkości usuwania substratu w oparciu o wartości parametrów równania (1) oraz interpretacja wartości stałej czasowej (τ)

ponieważ współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej aproksymującej w punkcie $t=0$ opisuje zależność (rys. 4):

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{c_u}{\tau} \quad (7)$$

lub w wypadku zastosowania dawki skutecznej:

$$\operatorname{tg}\alpha = -\frac{c_a}{\tau} \quad (8)$$

Znak minus w równaniach (7) i (8) wynika z tego, że α jest kątem rozwartym z przedziału $90^\circ-180^\circ$, w którym tangens przyjmuje wartości ujemne. Wartość $\operatorname{tg}\alpha$ może posłużyć do wyznaczenia początkowej (maksymalnej) szybkości reakcji usuwania substratu z zależności (rys. 4):

$$-\left(\frac{dc_e}{dt}\right)_{\text{maks}} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta = \frac{c_u}{\tau} \quad (9)$$

lub w wypadku zastosowania dawki skutecznej:

$$-\left(\frac{dc_e}{dt}\right)_{\text{maks}} = -\operatorname{tg}\alpha = \operatorname{tg}\beta = \frac{c_a}{\tau} \quad (10)$$

w których:

$$\beta = 180 - \alpha \quad (11)$$

Znak minus przed wyrażeniem opisującym początkową szybkość usuwania substratu $-(dc_e/dt)_{\text{maks}}$ wynika z malejącego stężenia substratu przy rosnącym czasie kontaktu:

$$\Delta c_e = c_e^{n+1} - c_e^n < 0 \quad (12)$$

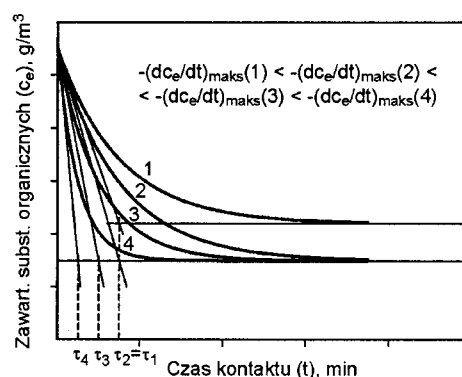
gdym:

$$\Delta t = t^{n+1} - t^n > 0 \quad (13)$$

Wówczas szybkość usuwania substratu zapisana w postaci $-(dc_e/dt)_{\text{maks}}$ ma zawsze wartość dodatnią. Jednostką szybkości usuwania substratu jest $\text{g}/\text{min}\cdot\text{m}^3$ (lub $\text{val}/\text{min}\cdot\text{m}^3$).

Prosta aproksymacja danych doświadczalnych otrzymanych w teście kinetycznym przy pomocy zależności (1) pozwala na wyznaczenie skutecznej dawki żywicy, a także wartości frakcji anionowej (c_a) i nieanionowej (c_{∞}) substancji organicznych oraz na obliczenie początkowej szybkości reakcji wymiany anionowej w stosunku do badanych zanieczyszczeń wody $-(dc_e/dt)_{\text{maks}}$. Charakterystycznym parametrem aproksymacji jest również wartość stałej czasowej τ , opisującej czas potrzebny do usunięcia procentowo stałej (63,2%) ilości substratu możliwego do usunięcia (c_u).

W celu porównania przebiegu procesu wymiany anionowej, w przypadku wód o różnym składzie, należy zestawić charakterystyczne wartości parametrów równania (2) oraz wartości parametrów z niego wynikających (np. $-(dc_e/dt)_{\text{maks}}$), wyznaczone przy charakterystycznej dawce żywicy, którą jest najniższa dawka skuteczna (d_2 na rys. 2). Wraz ze wzrostem dawki żywicy przebiegi krzywych opisujących wynik doświadczenia zmieniają się (rys. 2 i 5) aż do ustalenia wartości $c_u=c_a$, co następuje po osiągnięciu dawki skutecznej. Przy dalszym wzroście dawki w równaniu (2) zmianie ulega tylko wartość stałej czasowej (τ). Zmniejszanie wartości τ przy ustalonej wartości $c_u=c_a$ oznacza wzrost szybkości usuwania



Rys. 5. Wpływ dawki żywicy MIEEX[®] na wartość stałej czasowej (τ) oraz maksymalną szybkość usuwania substratu $-(dc_e/dt)_{\text{maks}}$

substratu, która też musi mieć górną granicę (rys. 5). W praktyce eksploatacyjnej proces MIEEX[®]DOC powinien być prowadzony przy dawce skutecznej, gdyż tylko wówczas możliwe jest usuwanie całości frakcji anionowej substancji organicznych. Nie ma natomiast konieczności maksymalizacji szybkości reakcji, ponieważ wysoką skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych można osiągnąć zarówno poprzez zwiększenie dawki żywicy jak i czasu kontaktu [5–7].

Przedstawienie wyniku testu kinetycznego w postaci funkcji $c_e=f(t)$ umożliwi poszukiwanie opisu kinetyki reakcji wymiany anionowej. Wymaga to przekształcenia znanych zależności stężenia substratu od czasu reakcji do postaci:

$$-\frac{dc_e}{dt} = f(c_e) \quad (14)$$

lub:

$$\frac{dc_r}{dt} = f(c_e) \quad (15)$$

w której:

c_r – zawartość substratu w fazie jonitu, g/dm^3

Opis kinetyki stanowi z kolei podstawę do modelowania procesu usuwania anionowych substancji organicznych na żywicy anionowymiennej.

Podsumowanie

Matematyczny zapis wyników testu kinetycznego procesu MIEEX[®]DOC stanowi podstawę do poszukiwania opisu kinetyki procesu, a następnie modelowania jego przebiegu w warunkach technicznych. To drugie zadanie jest znacznie bardziej złożone i wymaga uwzględnienia specyfiki wyczerpywania pojemności żywicy. Niemniej już samo opisanie wyniku testu w postaci prostych zależności (1) oraz (2) pozwala na wyznaczenie wartości ważnych parametrów procesowych, takich jak:

- skuteczna dawka żywicy,
- zawartość frakcji anionowej substratu organicznego,
- zawartość frakcji nieanionowej substratu organicznego,
- stała czasowa usuwania substratu, opisująca czas potrzebny do usunięcia procentowo stałej (63,2%) zawartości substancji organicznych,
- początkowa (maksymalna) szybkość usuwania substratu.

Wartości tych parametrów pozwalają już na porównanie wód o różnym składzie oraz wstępną ocenę przydatności metody MIEEX[®]DOC do ich oczyszczania.

LITERATURA

1. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. ŚLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 19–26.
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. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. ŚLUNJSKI, K. CELER: Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 2, ss. 3–7.
4. MIEX[®]DOC Resin Process, Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.
5. 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.
6. 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.
7. M. MOŁCZAN, A. KARPIŃSKA: Wpływ układu oczyszczania wody na położenie zakresu stosowalności procesu MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska*, 2007, nr 1, ss. 11–17.
8. J.P. CROUE, D. VIOLLEAU, C. BODAIRE, B. LEGUBE: Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin. *Wat. Sci. Tech.*, 1999, Vol. 40, No. 9, pp. 207–214.
9. H. HUMBERT, H. GALLARD, H. SUTY, J.P. CROUE: Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water. *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 9, pp. 1699–1708.
10. T.H. BOYER, P.C. SINGER: Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors. *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 7, pp. 1265–1276.
11. P.C. SINGER, K. BIŁYK: Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Research*, 2002, Vol. 36, No. 16, pp. 4009–4022.
12. M. MOŁCZAN, A. KARPIŃSKA: Frakcja anionowa rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie uzdatnianej dla Wrocławia w ZPW „Mokry Dwór”. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2007, nr 4.
13. M. RUP: Optymalizacja procedury regeneracji żywicy MIEX[®]. Praca dyplomowa. Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław 2006 (praca niepublikowana).

Mołczan, M. Kinetic Jar Test of the MIEX[®]DOC Process: Description and Interpretation of Results. *Ochrona Środowiska* 2007, Vol. 29, No. 1, pp. 45–48.

Abstract: The MIEX[®]DOC process (which aims at removing organic pollutants from water via anion exchange) is described by the following parameters: time of contact between water and anion-exchange resin, resin dosage and bed volumes of resin volume exchange. Since resin dosage and contact time are parameters of the kinetics of the exchange reaction, they are examined using the kinetic jar test. The result of the kinetic jar test for the MIEX[®]DOC process is a formula that relates the persisting portion of the substrate to be removed (c_e) to contact time (t) and resin dosage (d). A prerequisite for the analysis of the result obtained states that the result should be written in the form of a functional relationship which well approximates the experimental points and that the coefficients of the relationship

should have a physical meaning which is of significance to the interpretation of the result. According to these criteria, an exponential function has been chosen in the form of $c_e = c_{\infty} + c_u e^{-t/\tau}$, whose coefficients describe the persisting unremovable portion of the substrate (c_{∞}), the substrate removed (c_u), the anionic fraction of the organic substrate (c_a , when $c_u = c_a$) and the maximal rate of substrate removal ($-(dc_e/dt)_{\max} = c_u/\tau$). With the method proposed it is possible to determine the value of the effective dosage commonly understood to mean such a resin dose at which the c_{∞} value obtained will not decrease in response to the increase in dosage. The values of the parameters mentioned enable the comparison of the water solutions examined, as well as preliminary assessments of the applicability of the method proposed.

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