

Marek Molczan

## Wpływ warunków mieszania na kinetykę usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej

Warunki kontaktu sorbentu z fazą oczyszczaną są jednym z podstawowych czynników decydujących o przebiegu procesów sorpcyjnych. Sorbent, w zależności od przyjętej technologii oczyszczania wody, może stanowić fazę nieruchomą (np. złożo filtracyjne) lub ruchomą (np. złożo fluidalne lub reaktor z pełnym wymieszaniem) [1]. W pracy poddano badaniom żywicę proszkową MIEX<sup>®</sup> o średniej granulacji około 180 μm [2, 3] i zakresie wielkości ziaren 10÷200 μm [4]. Przyjęcie takich parametrów sorbentu miało na celu osiągnięcie możliwie dużej szybkości reakcji, a przez to skrócenie czasu jego kontaktu z oczyszczaną wodą i w konsekwencji zmniejszenie pojemności reaktorów. Drobne ziarna sorbentu wymuszają konieczność jego użycia w postaci fazy ruchomej. Makroporowata (zakres średnic makroporów 1÷10 μm [4]) żywica anionowymieniana MIEX<sup>®</sup> [5] (Magnetized Ion EXchange resin) stosowana jest w wysokosprawnych procesach usuwania substancji organicznych (anionów organicznych) z wody, realizowanych w reaktorach o różnych rozwiązaniach technicznych [6–9]. Składnik magnetyczny żywicy ma na celu jej łatwe wydzielenie z wody w celu regeneracji i ponownego wykorzystania. Problemy regeneracji i zagospodarowania roztworu poregeneracyjnego otwierają inny, również interesujący obszar dociekań naukowych [10, 11].

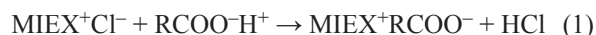
Właściwości magnetyczne, bardzo pożądane na etapie separacji żywicy, zmniejszają zdolność wymiany jonów w fazie jej kontaktu z oczyszczaną wodą. Ziarna żywicy nigdy nie występują w formie odseparowanej, zawsze tworząc mniej lub bardziej trwałe aglomeraty złożone z wielu granułów o dynamicznie zmiennych kształtach i rozmiarach. Efekt ten zmniejsza powierzchnię kontaktu ziaren żywicy z fazą roztworu, ograniczając tym samym dyfuzję do wewnętrznej struktury jonitu. Niewątpliwie skala tego zjawiska zależy od intensywności mieszania. W przypadku reaktora o pełnym wymieszaniu bezdyskusyjna jest konieczność spełnienia warunku równomiernego rozprządzenia fazy stałej w całej objętości reaktora. Otwarte pozostaje natomiast pytanie o wpływ dalszej, teoretycznie już nie koniecznej, intensyfikacji mieszania na skuteczność procesu. W pracy poddano analizie podstawowy przypadek takiego zagadnienia, wykonując te same testy procesu przy zastosowaniu różnych prędkości obrotowych mieszadła, lecz przy zachowaniu stałości pozostałych parametrów reaktora i wskaźników jakości oczyszczanej wody. Prędkość

obrotowa mieszadeł nie jest oczywiście jedynym sposobem intensyfikacji procesu mieszania, pozostają jeszcze przynajmniej kształt i wielkość mieszadeł oraz kształt reaktora i rozmieszczenie mieszadeł.

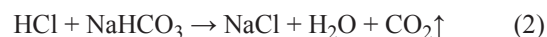
Prezentowana w pracy tematyka, mająca podstawowe znaczenie w omawianym procesie, nie była dotychczas podejmowana przez badaczy. Powszechnie przyjęto oczywisty wymóg, że mieszanie musi być prowadzone tak, aby zapewniło równomierne rozproszenie żywicy w reaktorze, w związku z czym w większości publikacji nawet nie podaje się intensywności mieszania wyrażonej liczbowo. Ostatnio jednak poświęcono temu zagadnieniu uwagę, weryfikując konieczną intensywność mieszania przed przystąpieniem do dalszych testów nad usuwaniem substratu organicznego [12] oraz nieorganicznego [13] z roztworów wodnych.

### Materiały i metody

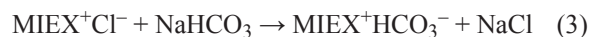
Badania wpływu intensywności mieszania na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej przeprowadzono w oparciu o roztwór modelowy składający się z wody torfowiskowej (źródło naturalnych substancji organicznych, przy minimalnej zawartości innych substancji, w tym jonów), wody redestylowanej (rozcieńczalnik wody torfowiskowej do założonych wartości barwy (B) oraz zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), dodatku wodorowęglanów (w postaci NaHCO<sub>3</sub> do zasadowości ok. 2,5 val/m<sup>3</sup>). Dodatek wodorowęglanów minimalizował wpływ zmiany pH roztworu na skuteczność procesu, ponieważ w wodzie pozbawionej zasadowości wartość pH malała wyraźnie w wyniku reakcji wymiany anionów organicznych na jony chlorkowe żywicy anionowymiennej:



W wodzie charakteryzującej się zasadowością zmiany pH są buforowane:



przy czym zachodzi również bezpośrednia reakcja wymiany jonów chlorkowych na wodorowęglanowe:



Wodę torfowiskową zmieszano z wodą redestylowaną w proporcji objętościowej 1:4. Źródłem wody torfowiskowej było Wielkie Torfowisko Batorowskie w Górach Stołowych. Charakterystykę wód składowych oraz wody modelowej zestawiono w tabeli 1.

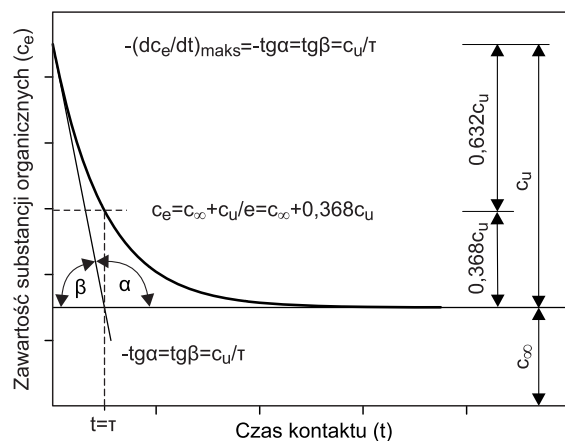
Tabela 1. Charakterystyka wody modelowej  
Table 1. Characteristics of the model water solution

Wskaźnik jednostka	Woda torfowiskowa	Woda redestylowana	Woda modelowa
Temperatura, °C	–	–	23,0
pH	4,72	6,33	7,70
Przewodność właściwa, $\mu\text{S}/\text{cm}$	63,3	10,0	247
Zasadowość ogólna, $\text{val}/\text{m}^3$	0,1	0,1	2,6
Chlorki, $\text{gCl}^-/\text{m}^3$	0,0	0,0	0,0
OWO, $\text{gC}/\text{m}^3$	36,02	0,48	7,54
RWO, $\text{gC}/\text{m}^3$	36,86	0,45	7,62
RWN, $\text{gC}/\text{m}^3$	4,09	0,67	30,48
Barwa, $\text{gPt}/\text{m}^3$	249,7	0,2	55,4
Abs. w $\text{UV}_{254\text{nm}}^{1\text{m}}$	204,53	0,08	41,95
SUVA <sub>254</sub> , $\text{m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$	5,55	–	5,51

Badania prowadzono w dwóch etapach, w każdym opierając się na metodyce naczyniowego testu kinetycznego [14]. W obu wypadkach kontakt 1 dm<sup>3</sup> wody z żywicą przebiegał w reaktorze o średnicy wewnętrznej 105 mm, wysokości całkowitej 141 mm oraz wysokości do zwierciadła 114 mm. Ustawioną w poziomie łopatkę mieszadła o wymiarach 76,7 mm × 25 mm umieszczono 6 mm nad dnem reaktora. W pierwszym etapie przy stałej prędkości obrotowej mieszadła (150 obr./min) zastosowano dawki żywicy wynoszące 2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 15 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 30 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> i 40 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, pobierając próbki po czasie kontaktu 2 min, 4 min, 7 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 40 min i 60 min. Ta część eksperymentu służyła przede wszystkim wyznaczeniu dawki żywicy na potrzeby badań w drugim etapie, gdzie w tych samych reaktorach przeprowadzono testy ze stałą dawką żywicy (10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) oraz przy intensywności mieszania w zakresie 100–300 obr./min (co 25 obr./min). Próbki wody pobrano w takich samych odstępach czasu jak w pierwszym etapie.

Zakres wykonanych badań analitycznych przedstawiono w tabeli 1. Zawartość rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) i nieorganicznego (RWN) oraz ogólnego węgla organicznego (OWO) zmierzono za pomocą analizatora IL550 TOC-TN firmy Hach-Lange (Niemcy). Intensywność barwy wody (B) i wartość absorbancji w nadfiolecie ( $\text{UV}_{254\text{nm}}^{1\text{m}}$ ) zmierzono spektrofotometrem UV-Vis 1240 firmy Shimadzu (Japonia). Przy pomiarach absorbancji w nadfiolecie oraz intensywności barwy wykorzystywano kuwety z kwarcu ES o długości drogi świetlnej 3 cm. Absorbancję właściwą ( $\text{SUVA}_{254}$ ) obliczano jako iloraz wartości absorbancji w nadfiolecie i zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO) [15]. Temperaturę, przewodność właściwą i pH wody zmierzono miernikiem HQ440d firmy Hach-Lange (Niemcy) z elektrodami zespolonymi CDC401 oraz pHCI01. Zawartość chlorków oraz zasadowość ogólną wody oznaczano miareczkowo wykorzystując odpowiednio metodę Mohra oraz miareczkowanie kwasem solnym wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

Wyniki pomiarów intensywności barwy wody, absorbancji w nadfiolecie oraz zawartości RWO przedstawiono w postaci krzywych kinetycznych, opisanych równaniem reakcji chemicznej pseudo-pierwszego rzędu (rys. 1) [14]:



Rys. 1. Interpretacja wyniku testu kinetycznego przy wykorzystaniu modelu reakcji chemicznej pseudo-pierwszego rzędu [14]

Fig. 1. Interpretation of kinetic test result using the model of pseudo-first order chemical reaction [14]

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

w którym:

$c_e$  – pozostała ilość substratu,  $\text{g}/\text{m}^3$ ,

$c_{\infty}$  – pozostała ilość substratu niemożliwa do usunięcia,  $\text{g}/\text{m}^3$ ,

$c_u$  – usunięta ilość substratu,  $\text{g}/\text{m}^3$ ,

$t$  – czas kontaktu, min

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

przy czym całkowita ilość substratu w badanej wodzie ( $c_0$ ,  $\text{g}/\text{m}^3$ ) była określona zależnością:

$$c_0 = c_{\infty} + c_u \quad (5)$$

Do aproksymacji danych doświadczalnych zastosowano program OriginPro 8, wykorzystujący algorytm Levenberga-Marquardta do minimalizacji wartości parametru statystyki chi-kwadrat ( $\chi^2$ ). Dopasowanie modelu do danych doświadczalnych przedstawiono za pomocą zredukowanej wartości funkcjonu  $\chi^2$  oraz wartości współczynników korelacji ( $r$ ) i determinacji ( $R^2$ ) (tab. 2 i 3).

Wyznaczenie współczynników równania (4) pozwoliło na poszerzenie interpretacji wyników o analizę wartości stałej szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu ( $k_1$ , 1/min):

$$k_1 = 1/\tau \quad (6)$$

oraz początkowej ( $t=0$ ) maksymalnej szybkości usuwania substratu [14]:

$$-\left(\frac{dc_e}{dt}\right)_{\text{maks}} = \frac{c_u}{\tau} \quad (7)$$

przy czym  $k_1$  jest współczynnikiem ogólnego równania szybkości reakcji:

$$-\frac{dc_e}{dt} = k_1(c_e - c_u) \quad (8)$$

Znajomość wartości tych parametrów jest szczególnie istotna podczas interpretacji przebiegu krzywych kinetycznych, które nie różnią się istotnie zawartością substratu usuwanego ( $c_u$ ) i nieusuwanego ( $c_{\infty}$ ).

Przebieg zmian absorbancji właściwej ( $\text{SUVA}_{254}$ ) określono na podstawie wyników aproksymacji krzywych kinetycznych dotyczących  $\text{UV}_{254}$  i RWO [16]:

$$[\text{SUVA}]_e = \frac{[\text{UV}]_e}{[\text{RWO}]_e} = \frac{[\text{UV}]_{\infty} + [\text{UV}]_u e^{-t/\tau_{\text{UV}}}}{[\text{RWO}]_{\infty} + [\text{RWO}]_u e^{-t/\tau_{\text{RWO}}}} \quad (9)$$

Tabela 2. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych w teście ze zmienną dawką żywicy  
Table 2. Approximation of experimental data in the test with varying resin dose

Wskaźnik, jednostka	Dawka żywicy, cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>						
	2	5	10	15	20	30	40
barwa – wartość pomierzona [B] <sub>0</sub> =55,40gPt/m <sup>3</sup>							
c <sub>0</sub> , gPt/m <sup>3</sup>	53,45	52,11	52,56	53,68	54,43	54,92	55,09
c <sub>∞</sub> , gPt/m <sup>3</sup>	24,53	12,67	5,30	2,99	2,24	1,00	0,65
c <sub>U</sub> , gPt/m <sup>3</sup>	28,92	39,44	47,26	50,69	52,19	53,92	54,44
τ, min	14,84	7,57	4,40	2,65	2,02	1,36	1,04
Zredukowane χ <sup>2</sup>	0,05978	0,25401	0,33768	0,32924	0,17445	0,21786	0,25801
r	0,99201	0,98656	0,98841	0,98918	0,99417	0,99269	0,99113
R <sup>2</sup>	0,98409	0,97330	0,97695	0,97848	0,98838	0,98542	0,98235
k <sub>1</sub> , 1/min	0,07	0,13	0,23	0,38	0,50	0,74	0,96
-(dc <sub>e</sub> /dt) <sub>maks.</sub> , gPt/m <sup>3</sup> min	1,95	5,21	10,74	19,13	25,84	39,65	52,35
absorbancja w nadfiolecie – wartość pomierzona [UV <sub>254nm</sub> ] <sup>1m</sup> <sub>0</sub> =41,95							
c <sub>0</sub>	40,49	39,51	39,88	40,50	41,22	41,60	41,69
c <sub>∞</sub>	16,96	8,80	3,69	2,57	1,93	0,93	0,75
c <sub>U</sub>	23,53	30,71	36,19	37,93	39,29	40,67	40,94
τ, min	14,98	7,30	4,19	3,14	2,32	1,54	1,15
Zredukowane χ <sup>2</sup>	0,04342	0,19013	0,26117	0,19855	0,09062	0,14790	0,12877
r	0,99356	0,98764	0,98840	0,99149	0,99605	0,99352	0,99410
R <sup>2</sup>	0,98715	0,97543	0,97693	0,98306	0,99212	0,98707	0,98824
k <sub>1</sub> , 1/min	0,07	0,14	0,24	0,32	0,43	0,65	0,87
-(dc <sub>e</sub> /dt) <sub>maks.</sub> , 1/min	1,57	4,21	8,64	12,08	16,94	26,41	35,60
rozpuszczony węgiel organiczny – wartość pomierzona [RWO] <sub>0</sub> =7,62gC/m <sup>3</sup>							
c <sub>0</sub> , gC/m <sup>3</sup>	7,42	7,31	7,42	7,51	7,60	7,59	7,62
c <sub>∞</sub> , gC/m <sup>3</sup>	2,97	2,02	1,20	1,10	1,08	0,81	0,76
c <sub>U</sub> , gC/m <sup>3</sup>	4,45	5,29	6,22	6,41	6,52	6,78	6,86
τ, min	14,55	5,92	3,61	2,30	1,60	1,21	0,82
Zredukowane χ <sup>2</sup>	0,01073	0,02003	0,02033	0,01756	0,00473	0,01266	0,00848
r	0,99205	0,99117	0,99354	0,99422	0,99837	0,99590	0,99722
R <sup>2</sup>	0,98417	0,98241	0,98712	0,98848	0,99674	0,99182	0,99445
k <sub>1</sub> , 1/min	0,07	0,17	0,28	0,44	0,62	0,83	1,22
-(dc <sub>e</sub> /dt) <sub>maks.</sub> , gC/m <sup>3</sup> min	0,31	0,89	1,72	2,79	4,08	5,60	8,36
absorbancja właściwa – wartość pomierzona [SUVA <sub>254</sub> ] <sub>0</sub> =5,51 m <sup>3</sup> /gC-m							
c <sub>0</sub> , m <sup>3</sup> /gC-m	5,46	5,41	5,37	5,40	5,43	5,48	5,47
c <sub>min</sub> , m <sup>3</sup> /gC-m	5,46	4,36	3,07	2,34	1,79	1,15	1,00
t(c <sub>min</sub> ), min	0	60	60	60	60	60	60
c <sub>maks</sub> , m <sup>3</sup> /gC-m	5,72	5,66	5,48	6,00	6,28	5,89	6,47
t(c <sub>maks</sub> ), min	60	5,66	2,26	3,02	2,26	1,13	1,13

Tabela 3. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych w teście ze zmienną intensywnością mieszania  
 Table 3. Approximation of experimental data in the test with varying agitation speed

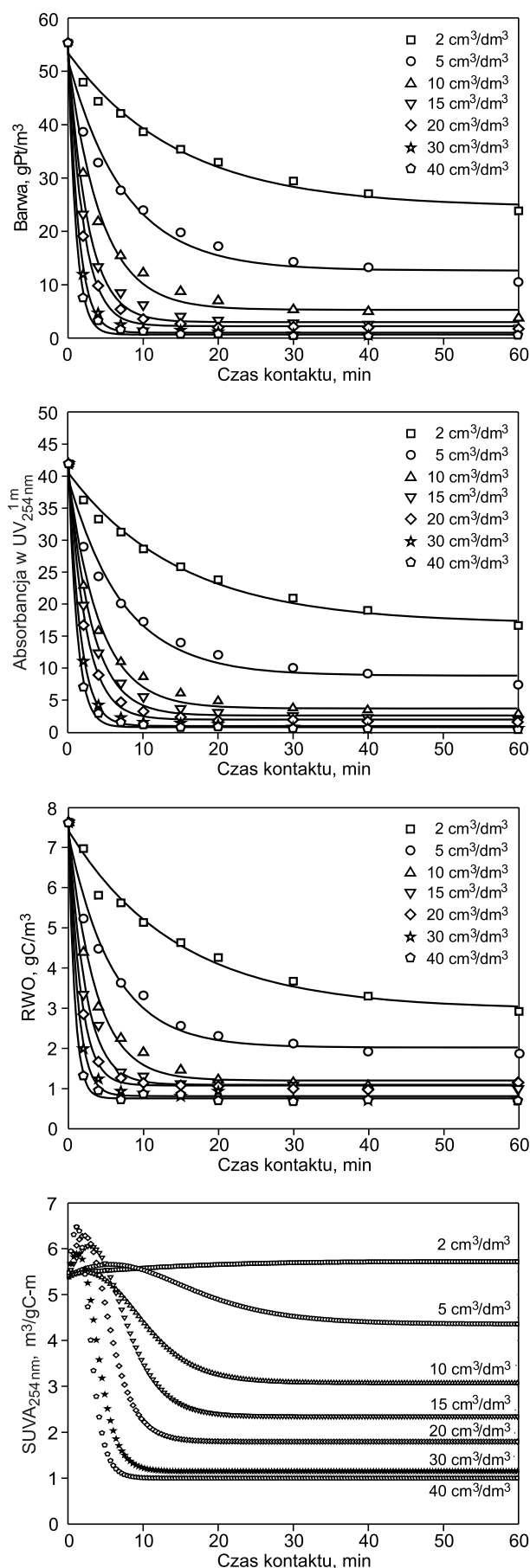
Wskaźnik, jednostka	Intensywność mieszania, obr./min								
	100	125	150	175	200	225	250	275	300
barwa – wartość pomierzona $[B]_0=55,40 \text{ gPt/m}^3$									
$c_0, \text{ gPt/m}^3$	51,76	52,12	52,56	52,95	52,59	53,20	52,91	52,89	53,06
$c_\infty, \text{ gPt/m}^3$	5,45	5,24	5,30	5,19	5,10	4,98	4,87	4,82	4,73
$c_u, \text{ gPt/m}^3$	46,31	46,88	47,26	47,76	47,49	48,22	48,04	48,07	48,33
$\tau, \text{ min}$	5,32	5,04	4,39	3,88	3,75	3,44	3,30	3,18	3,04
Zredukowane $\chi^2$	0,39365	0,36674	0,33768	0,37685	0,39112	0,33188	0,42472	0,41894	0,42272
$r$	0,98673	0,98775	0,98841	0,98690	0,98627	0,98832	0,98497	0,97037	0,98491
$R^2$	0,97364	0,97566	0,97695	0,97397	0,97273	0,97677	0,97018	0,96296	0,97005
$k_1, 1/\text{min}$	0,19	0,20	0,23	0,26	0,27	0,29	0,30	0,31	0,33
$-(dc_e/dt)_{\text{maks}}, 1/\text{min}$	8,70	9,30	10,76	12,31	12,66	14,02	14,56	15,12	15,90
absorbancja w nadfiolecie – wartość pomierzona $[UV_{254 \text{ nm}}]_0=41,95$									
$c_0$	39,41	39,62	39,86	40,23	39,95	40,25	40,29	40,26	40,29
$c_\infty$	3,96	3,79	3,68	3,72	3,65	3,56	3,62	3,51	3,31
$c_u$	35,45	35,83	36,18	36,51	36,30	36,69	36,67	36,75	36,98
$\tau, \text{ min}$	5,01	4,77	4,20	3,70	3,58	3,27	3,11	2,98	2,91
Zredukowane $\chi^2$	0,28001	0,26541	0,26650	0,25792	0,29024	0,27722	0,27736	0,29794	0,32470
$r$	0,98763	0,98839	0,98818	0,98827	0,98668	0,98717	0,98697	0,98598	0,98494
$R^2$	0,97540	0,97691	0,97649	0,97667	0,97354	0,97451	0,97411	0,97216	0,97010
$k_1, 1/\text{min}$	0,20	0,21	0,24	0,27	0,28	0,31	0,32	0,34	0,34
$-(dc_e/dt)_{\text{maks}}, 1/\text{min}$	7,08	7,51	8,61	9,87	10,14	11,22	11,79	12,33	12,71
rozpuszczony węgiel organiczny – wartość pomierzona $[RWO]_0=7,62 \text{ gC/m}^3$									
$c_0, \text{ gC/m}^3$	7,27	7,32	7,42	7,41	7,39	7,42	7,46	7,43	7,48
$c_\infty, \text{ gC/m}^3$	1,26	1,13	1,20	1,23	1,05	0,99	1,03	1,03	0,99
$c_u, \text{ gC/m}^3$	6,01	6,19	6,22	6,18	6,34	6,43	6,43	6,40	6,49
$\tau, \text{ min}$	4,50	4,56	3,61	3,04	3,15	2,89	2,71	2,72	2,53
Zredukowane $\chi^2$	0,04312	0,02966	0,02033	0,02577	0,03101	0,02893	0,03580	0,02637	0,01861
$r$	0,98627	0,99117	0,99354	0,99139	0,99049	0,99123	0,98892	0,99176	0,99423
$R^2$	0,97273	0,98241	0,98712	0,98285	0,98107	0,98254	0,97796	0,98358	0,98849
$k_1, 1/\text{min}$	0,22	0,22	0,28	0,33	0,32	0,35	0,37	0,37	0,40
$-(dc_e/dt)_{\text{maks}}, \text{ gC/m}^3\text{min}$	1,34	1,36	1,72	2,03	2,01	2,22	2,37	2,35	2,56
absorbancja właściwa – wartość pomierzona $[SUVA_{254}]_0=5,51 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$									
$c_0, \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$	5,42	5,41	5,37	5,43	5,40	5,43	5,40	5,42	5,39
$c_{\text{min}}, \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$	3,15	3,35	3,06	3,02	3,46	3,60	3,50	3,39	3,34
$t(c_{\text{min}}), \text{ min}$	60	60	60	60	60	60	60	60	60
$c_{\text{maks}}, \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$	5,44	5,41	5,48	5,65	5,54	5,59	5,58	5,45	5,58
$t(c_{\text{maks}}), \text{ min}$	1,13	0	2,64	2,64	2,64	2,64	2,64	1,13	2,26

## Dyskusja wyników

Jakość wody modelowej (tab. 1) dobrano tak, aby nie zawierała szerokiej gamy anionów (tylko  $\text{HCO}_3^-$  i aniony organiczne), przy stosunkowo dużej intensywności barwy oraz zawartości substancji organicznych (RWO) podatnych na usuwanie metodą wymiany anionowej (duża wartość  $\text{SUVA}_{254}$ ).

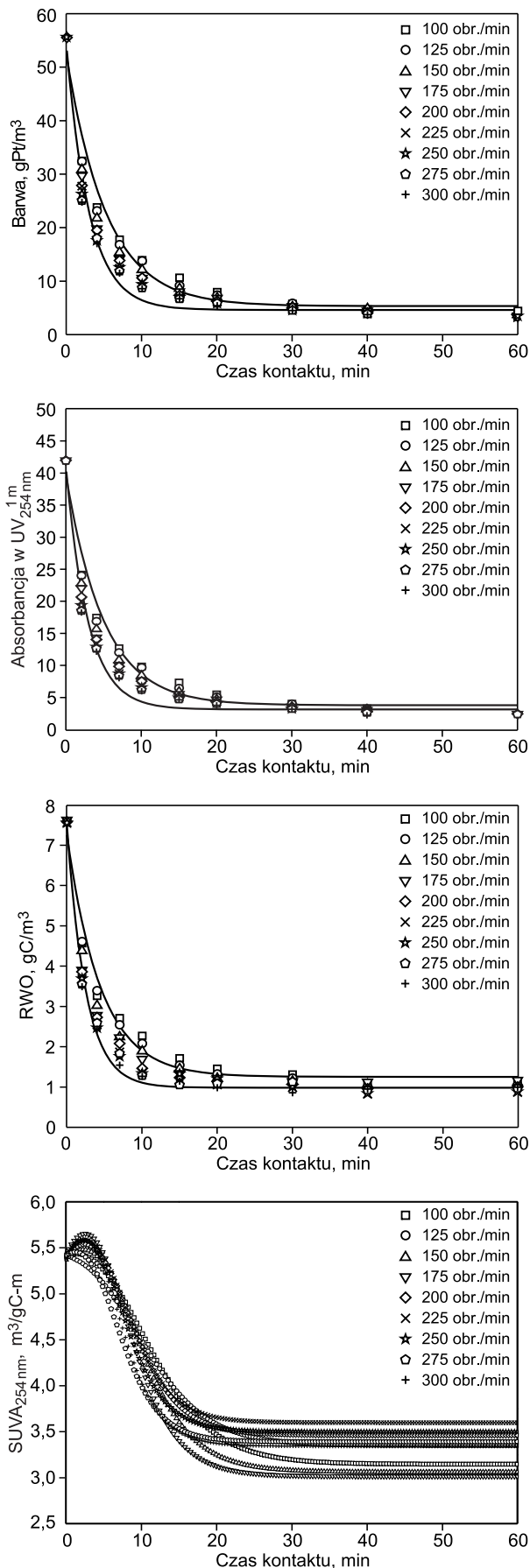
Przyjęty model reakcji chemicznej pseudo-pierwszego rzędu nie jest jedynym, który można było wykorzystać. W podobnych zastosowaniach korzystano również z równania reakcji chemicznej pseudo-drugiego rzędu oraz modelu Elovicha, uznawanego za użyteczny w opisie chemisorpcji [12, 13, 17–19]. Algorytm Levenberga-Marquardta jest z kolei jednym z wielu narzędzi dopasowujących parametry modelu do danych doświadczalnych przy pomocy testu zbieżności chi-kwadrat, co realizuje poprzez iteracyjną minimalizację wartości funkcjonau  $\chi^2$ . Im mniejsza wartość  $\chi^2$  tym większa zgodność modelu z doświadczeniem. Taka sama interpretacja odnosi się do wartości zredukowanej  $\chi^2$ , która jest ilorazem  $\chi^2$  i liczby stopni swobody. We wszystkich prezentowanych seriach danych liczba stopni swobody miała stałą wartość. Przytoczone w tabelach 2 i 3 wartości świadczą o dobrym dopasowaniu modelu do wszystkich serii danych, co potwierdzają zwłaszcza wartości współczynników korelacji i determinacji bliskie jedności. Otrzymane wartości są dowodem na istnieniu ścisłej zależności pomiędzy pozostałą zawartością substratu a czasem kontaktu, którą z dużym prawdopodobieństwem opisuje model reakcji chemicznej pseudo-pierwszego rzędu. Brak tendencji zmian wartości parametrów statystycznych w kolejnych seriach danych oznacza, że bez względu na zmiany charakteru opisywanej zależności, będące skutkiem zastosowanej dawki żywicy (tab. 2) lub intensywności mieszania (tab. 3), dopasowanie modelu pozostaje względnie niezmiennie.

Analiza przebiegu krzywych kinetycznych otrzymanych w teście ze zmienną dawką żywicy (rys. 2) nie wniosła wiele nowego w zestawieniu z podobnymi konkluzjami zawartymi we wcześniejszych publikacjach [16, 20]. Warto jedynie podkreślić, że dawka miała niewątpliwie istotne znaczenie zarówno z uwagi na osiągnięcie wartości stężeń końcowych, jak i na szybkość usuwania substratów z wody. Zmiana dawki była szczególnie istotna przy jej małych wartościach, a po przekroczeniu tzw. dawki skutecznej [14] przestała mieć znaczenie przede wszystkim na wartość stężenia końcowego ( $c_\infty$ ), która ulegała stabilizacji. Efekt ten widoczny był wyraźnie w zbliżających się do siebie przebiegach krzywych kinetycznych przy rosnących dawkach żywicy (rys. 2). Wyznaczenie wartości absorbancji właściwej pozwoliło na ocenę jakościowych substratu organicznego w procesie oczyszczania wody. Zarówno stały wzrost wartości  $\text{SUVA}_{254}$  przy zbyt małej dawce żywicy, jak i chwilowe zwiększenie (krótki czas kontaktu), a następnie zmniejszenie wartości  $\text{SUVA}_{254}$  oraz tym mniejsza wartość końcowa im większa dawka i ogólnie preferencyjne usuwanie frakcji RWO cechującej się dużą wartością  $\text{SUVA}_{254}$ , były typowe i potwierdzone w innych pracach [16, 21]. Obliczone wartości stałej szybkości reakcji oraz początkowej maksymalnej szybkości usuwania substratu (barwa, abs. w UV, RWO) wykazały stałą tendencję liniowego wzrostu w całym zakresie zastosowanych dawek żywicy (tab. 2). Oznaczało to, że nawet po osiągnięciu maksimum adsorpcji (równoznaczne z osiągnięciem dawki skutecznej), co nastąpiło w zakresie dawek  $10\text{--}15\text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , możliwy był dalszy wzrost szybkości usuwania substratu przy zwiększeniu dawki żywicy.



Rys. 2. Wyniki testów kinetycznych przy zmiennej dawce żywicy (intensywność mieszania 150 obr./min)

Fig. 2. Results of kinetic tests at varying resin dose (agitation speed, 150 rpm)



Rys. 3. Wyniki testów kinetycznych przy zmiennej intensywności mieszania (dawka żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ )

Fig. 3. Kinetic test results at varying agitation speed (resin dose,  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ )

Wybierając dawkę żywicy do badań ze zmienną intensywnością mieszania z jednej strony kierowano się wartością adsorpcji, która powinna być bliska maksymalnej, a z drugiej istnieniem możliwości mierzalnej zmiany tempa usuwania substratu w teście kinetycznym. Oba te warunki spełniała najmniejsza dawka zbliżona do dawki skutecznej, wynosząca  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Zakres wybranych intensywności mieszania uwarunkowany był najmniejszą wartością obrotów mieszadła, gwarantującą równomierne rozprzodzenie żywicy w reaktorze (100 obr./min) oraz największą dostępną wartością obrotów (300 obr./min). Wszystkie punkty doświadczalne i krzywe kinetyczne (pokazano tylko dwie skrajne; dane o pozostałych zawiera tab. 3) na rysunku 3 (poza  $\text{SUVA}_{254}$ ) ułożyły się w logicznym porządku, ilustrując wzrost adsorpcji substratu oraz jej szybkości od najmniejszej (górną krzywą) do największej (dolną krzywą) prędkości obrotowej mieszadła. Gęsto położone punkty doświadczalne ułożyły się pomiędzy skrajnymi liniami w takim samym porządku, jak to przedstawiono w legendzie.

Analizując wzrost adsorpcji substratu organicznego wraz ze zwiększaniem intensywności mieszania autorzy pracy [12] przytoczyli trzy możliwe mechanizmy takiego oddziaływania:

- zmniejszenie grubości filmu granicznego przy powierzchni granul jonitu, będące skutkiem zwiększonej intensywności mieszania, zwiększa dostęp substratu do sorbentu [22],

- większe obroty mieszadła zwiększają turbulencje, które zapewniają lepszy kontakt fazy ciekłej i stałej w reaktorze [23]; w tym kontekście można dodać, że w efekcie tych turbulencji rośnie również częstość zderzeń,

- intensyfikacja mieszania powoduje rozbięcie aglomeratów skupiających magnetyczne ziarna żywicy, tym samym rośnie stosunek powierzchni do objętości aglomeratu, co zwiększa usuwanie substratu; w tym kontekście warto dodać, że rozdrobnienie powoduje też skrócenie dystansu między cząsteczkami substratu a fazą stałą jonitu oraz również wzrost częstości zderzeń.

Stwierdzono, że adsorpcja substratu zwiększała się wraz z rosnącą intensywnością mieszania aż do prędkości obrotowej mieszadła 150 obr./min, po czym ustabilizowała się [12]. Zgodnie z rysunkiem 3 oraz danymi z tabeli 3 ilość usuniętego substratu ( $c_u$ ) wykazywała ogólną tendencję rosnącą w całym zakresie zastosowanych intensywności mieszania (100÷300 obr./min), chociaż wzrost ten był stosunkowo mały (w przypadku RWO od  $6,01 \text{ gC}/\text{m}^3$  do  $6,49 \text{ gC}/\text{m}^3$ , czyli ok. 8%). Pomimo przyrostów adsorpcji stopniowo malejących wraz z intensyfikacją mieszania, w przeciwieństwie do wyników pracy [12], nie odnotowano jej wyraźnej końcowej stabilizacji. Znacznie wyraźniejszy był wzrost szybkości usuwania substratu (czego w pracy [12] nie analizowano), który graficznie był obserwowany w postaci bardziej stromej krzywej w odcinku początkowym oraz większej wypukłości w odcinku środkowym. Ewidentnie nawet przy ograniczonej możliwości istotnego zwiększenia wartości adsorpcji (rys. 3, tab. 3,  $c_u \approx \text{const.}$ ) wzrost intensywności mieszania prowadził do wyraźnego zwiększenia szybkości usuwania substratu organicznego (tab. 3). Biorąc za podstawę standardową wartość obrotów mieszadła w naczyniowych testach kinetycznych procesu MIEX<sup>®</sup>DOC (150 obr./min) można zauważyć, że w odniesieniu do wszystkich analizowanych wskaźników mniejsze obroty mieszadła (100 obr./min) wiązały się ze spadkiem szybkości reakcji o 20÷30%. Zwiększenie intensywności mieszania ponad wartość standardową (do 300 obr./min)

oznaczało z kolei wzrost szybkości reakcji o około 50%. W całym analizowanym zakresie szybkości obrotów mieszadła (100÷300 obr./min) zmiana ta wynosiła 80÷90%, w zależności od wskaźnika oceny zawartości substancji organicznych w wodzie. Podczas zmiennej intensywności mieszania zachowane były ogólne tendencje zmian wartości SUVA<sub>254</sub> w teście kinetycznym, lecz kolejne przebiegi krzywych kinetycznych nie układały się w porządku zależnym od intensywności mieszania (rys. 3).

Jest kwestią podlegającą ocenie, czy około 50% zwiększenie szybkości reakcji, przy przekroczeniu wartości standardowej intensywności mieszania, to dużo czy mało. Niemniej jednak przy konstruowaniu tego typu obiektów każda możliwa oszczędność na kubaturze reaktorów jest istotna. Zważywszy, że w technicznych reaktorach przepływowych zawarta jest mieszanina ziaren żywicy o zróżnicowanym stopniu wysycenia, to realna dawka anionitu będzie wielokrotnie mniejsza od wartości zmierzonej. Dawkę tę, odniesioną do hipotetycznej zawartości świeżej żywicy, nazwano dawką efektywną [24] (effective resin dose – ERD), choć właściwszy byłby termin – dawka równoważna (equivalent resin dose). Mała dawka żywicy oznacza małą szybkość reakcji (tab. 2), która może być częściowo skorygowana przez odpowiednią intensywność mieszania. Znaczenie tej korekty będzie oczywiście ograniczone i nie dorówna efektom, które potencjalnie można uzyskać korygując dawkę. Można to ocenić porównując zakresy zmian szybkości reakcji (tab. 2 i 3). Wynika stąd, że podobny skutek, jak przy zwiększeniu intensywności mieszania (50% wzrost szybkości reakcji), można osiągnąć zwiększając wartość dawki równoważnej z 2 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> do 3 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> (ok. 60% wzrost szybkości reakcji). Zabieg taki wiąże się jednak z koniecznością proporcjonalnego zwiększenia strumienia regeneracji żywicy, czyli o 50% w stosunku do wartości wcześniejszej.

W badaniach przeprowadzono obserwacje zawartości reaktorów, co nawiązuje do trzeciego z mechanizmów przytoczonych w pracy [12], jedyne, który można analizować optycznie. Uzyskane obrazy fotograficzne (nie dołączone do publikacji) nie były jednoznaczne, niemniej jednak dawały podstawy do wysunięcia hipotezy, że wraz ze wzrostem intensywności mieszania rzeczywiście następują zmiany w aglomeratach żywicy. Trudno mierzalnie ocenić, jak zmieniała się ich wielkość, lecz wraz ze wzrostem intensywności mieszania obserwowano tendencję do zmiany kształtu od form skupionych (zblizony dystans od centrum do powierzchni zewnętrznej) do form łańcuchowych (jeden z wymiarów aglomeratu wyraźnie dominował nad pozostałymi), lecz forma ta nigdy nie była dominująca. Należy mieć świadomość, że jest to tylko bardzo pobieżna obserwacja, bo oparta na analizie płaskiego i nieruchomego obrazu o małej głębi ostrości, a odnosząca się do struktury dynamicznie zmieniających się w przestrzeni reaktora.

## Podsumowanie

Wykazano, że sposób i intensywność mieszania są istotnymi parametrami procesu wymiany anionowej z użyciem żywicy MIEX<sup>®</sup>, którym dotychczas nie poświęcano wiele uwagi. Uzyskane wyniki badań z użyciem roztworu modelowego zawierającego naturalne substancje organiczne (barwa ok. 55 gPt/m<sup>3</sup>, abs. w UV<sub>254nm</sub> ok. 42, RWO ok. 7,5 gC/m<sup>3</sup>) potwierdziły, że intensywność mieszania miała istotny wpływ na kinetykę ich usuwania z wody

w tym procesie, przy czym jej wpływ na wartość adsorpcji był nieznaczny. Stopniowo zmniejszający się przyrost adsorpcji obserwowany był w całym zakresie badanych intensywności mieszania (100÷300 obr./min). Znacznie istotniejszy był wpływ intensyfikacji mieszania na wzrost szybkości usuwania substancji organicznych. Zależność ta miała charakter liniowy w całym zakresie badanych intensywności mieszania, w którym odnotowano wzrost szybkości reakcji o 80÷90%, w zależności od zastosowanego wskaźnika zawartości substancji organicznych w wodzie (RWO, barwa, absorbancja w nadfiolecie).

*Pracę sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na realizację badań statutowych, w ramach projektu Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr S10-040 pt. „Parametry procesu magnetycznej wymiany anionowej i ich wpływ na usuwanie substancji organicznych z wody”, zrealizowanego w latach 2011–2012.*

*The author thanks Orica Watercare Australia and personally Mr. Fadi Akkawi for providing MIEX<sup>®</sup> resin.*

## LITERATURA

1. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
2. M. SLUNJSKI, K. CADEE, J. TATTERSALL: MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process. Proc. “Aquatech”, Amsterdam 2000 ([www.miexresin.com/files/publishedPapers/Aquatech\\_NL2000.pdf](http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/Aquatech_NL2000.pdf)).
3. M.J. SEMMENS, M. BURCKHARDT, D. SCHULER, P. DAVICH, M. SLUNJSKI, M. BOURKE, H. NGUYEN: An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) for NOM removal. Proc. “AWWA Annual Conference”, Denver 2000 ([www.miexresin.com/files/publishedPapers/SPRWS\\_AWWA\\_Paper\\_2000.pdf](http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/SPRWS_AWWA_Paper_2000.pdf)).
4. H. HUANG, H.H. CHO, K.J. SCHWAB, J.G. JACANGELO: Effects of magnetic ion exchange pretreatment on low pressure membrane filtration of natural surface water. *Water Research* 2012, Vol. 46, No. 17, pp. 5483–5490.
5. M. SLUNJSKI, A. BIŁYK, K. CELER: Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowyminiowych MIEX<sup>®</sup>. *Ochrona Środowiska* 2004, vol. 26, nr 2, ss. 11–14.
6. E. PYLES, B. MARTIN: Use of a magnetic ion exchange resin for total organic carbon (TOC) removal to allow compliance with EPA Disinfection By-Product Rule. Proc. NYSAWWA Conference, Saratoga Springs 2009 ([www.miexresin.com/files/publishedPapers/NYSAWWA\\_Paper\\_2009.pdf](http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/NYSAWWA_Paper_2009.pdf)).
7. R. LANGE, J. TATTERSALL, P. SMITH, C. BOTICA: Design and construction of the world's first large scale MIEX<sup>®</sup> water treatment plant. Proc. 19th Federal AU Water Association Convention 2001, Canberra, Australia ([www.miexresin.com/files/publishedPapers/WanAUSAWAFC01.pdf](http://www.miexresin.com/files/publishedPapers/WanAUSAWAFC01.pdf)).
8. R. ZHANG, S. VIGNESWARAN, H. NGO, H. NGUYEN: Fluidized bed magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) as pre-treatment process for a submerged membrane reactor in wastewater treatment and reuse. *Desalination* 2008, Vol. 227, No 1–3, pp. 85–93.
9. 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<sup>®</sup>). *Desalination* 2011, Vol. 276, No 1–3, pp. 96–102.
10. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, J. WIŚNIEWSKI, S. ŁAKOMSKA, A. URBANOWSKA: Elektrodiolityczne oczyszczanie solanki po regeneracji jonitów wykorzystywanych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Ochrona Środowiska* 2011, vol. 33, nr 2, ss. 35–38.

11. I. KOWALSKA: Regeneracja żywic jonowymiennych stosowanych do separacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych z roztworów wodnych. *Ochrona Środowiska* 2012, vol. 34, nr 2, ss. 39–42.
12. 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.
13. L. DING, C. WU, H. DENG, X. ZHANG: Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solution by MIEX resin. *Journal of Colloid and Interface Science* 2012, Vol. 376, No. 1, pp. 224–232.
14. M. MOŁCZAN: Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX<sup>®</sup>DOC. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 1, ss. 45–48.
15. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA, A. KARPIŃSKA, A. BIŁYK: Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 11–16.
16. M. MOŁCZAN: Wpływ procesu wymiany anionowej na zmianę jakości wody charakteryzowanej wartościami absorbancji właściwej (SUVA) i barwy właściwej (SCOA). *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 13–19.
17. I.A.W. TAN, A.L. AHMAD, B.H. HAMEED: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon. *Journal of Hazardous Materials* 2009, Vol. 164, No. 2–3, pp. 473–482.
18. Y.S. HO, G. MCKAY: Sorption of dye from aqueous solution by peat. *Chemical Engineering Journal* 1998, Vol. 70, No. 2, pp. 115–124.
19. E. DEMIRBAS, N. DIZGE, M.T. SULAK, M. KOBYA: Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. *Chemical Engineering Journal* 2009, Vol. 148, No. 2–3, pp. 480–487.
20. 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.
21. 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.
22. E. DEMIRBAS, M. KOBYA, S. ONCEL, S. SENCAN: Removal of Ni(II) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Equilibrium studies. *Bioresource Technology* 2002, Vol. 84, No. 3, pp. 291–293.
23. S. LAROUS, A.H. MENIAI, M.B. LEHOCINE: Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust. *Desalination* 2005, Vol. 185, No. 1–3, pp. 483–490.
24. 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. Effect of Agitation Conditions on the Kinetics of Organic Matter Removal from Water by Magnetic Anion Exchange. *Ochrona Środowiska* 2012, Vol. 34, No. 4, pp. 9–16.**

**Abstract:** Despite their significance in the anion exchange process involving a MIEX<sup>®</sup> resin, the mode and speed of agitation have rarely been addressed in the literature. Experimental data were presented in the form of kinetic curves described by the equation of the pseudo-first order chemical reaction. The values of the coefficients of this equation were used for interpreting the results of the study. The results obtained with a model water solution containing natural organic substances (color, about 55 gPt/m<sup>3</sup>; absorption at UV<sub>254nm</sub><sup>1m</sup>, about 42; DOC, about 7.5 gC/m<sup>3</sup>)

have revealed that agitation speed largely contributed to the kinetics of natural organic matter removal in the MIEX<sup>®</sup> resin process, but only slightly affected the value of adsorption. Gradual decline in the increment of adsorption was observed over the entire range of the agitation speed tested (100 to 300 rpm). Far more significant was the effect of agitation speed on the rate of organic matter removal. This relation was a linear one within the whole agitation speed range examined, where the reaction rate increased by 80 to 90%, depending on the parameter that describes the organic matter content of the water (DOC, color, UV absorbance).

**Keywords:** Water treatment, ion exchange, MIEX<sup>®</sup> resin, natural organic matter, jar test, agitation speed, pseudo-first order kinetic model.