

Marek Mołczan, Anna Maria Karpińska-Portela

Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej

W przypadku większości procesów oczyszczania wody, w praktyce wykorzystuje się tylko część ich możliwości. Dotyczy to m.in. oczyszczania wody z substancji organicznych w procesie magnetycznej wymiany anionowej (metoda MIEX[®]DOC) [1], w którym silnie zasadowa żywica anionowymienna MIEX[®] usuwa z wody zarówno aniony nieorganiczne, jak i organiczne. Pula substratów organicznych ograniczona jest w tym procesie do frakcji anionowej rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). Zawartość tej frakcji RWO zależy od specyfiki źródła wody, jednak ogólnie ocenia się ją jako znaczącą. W pracy [2] podano zakres od 60% do >90%, w wodzie z rzeki Duoro, ujmowanej na potrzeby portugalskiego miasta Porto, zawartość frakcji anionowej RWO oceniono na 50÷90% [3], a w specyficznych warunkach ujmowania wód związanych z obszarami zasilania o charakterze torfowiskowym odnotowano wartości >90% [4]. Wartości te odpowiadają teoretycznym możliwościom procesu MIEX[®]DOC w zakresie usuwania RWO, stwierdzanym na podstawie wyników testu kinetycznego, w warunkach tzw. skutecznej dawki żywicy oraz wystarczająco długiego czasu kontaktu [5]. O ile teoretyczne możliwości metody oceniane są przy użyciu świeżej żywicy, to w warunkach technicznych oczyszczana woda kontaktuje się z żywicą w różnym stopniu wysyconą, a duża dawka żywicy wysyczonej odpowiada stosownie mniejszej dawce żywicy świeżej, tzw. dawce równoważnej [6]. Praktyczne możliwości usuwania substratów oceniane są w doświadczeniach laboratoryjnych polegających na stopniowym wysycaniu żywicy lub w badaniach pilotowych. Wyniki badań laboratoryjnych przeważnie nie różnią się znacznie od wyników badań pilotowych. Badania testowe wykonane w 2004 r. z użyciem wody powierzchniowej ujmowanej na potrzeby Wrocławia wskazywały na teoretyczne możliwości usuwania RWO w zakresie 60÷70%, przy praktycznej możliwości usunięcia około 40% RWO [7]. Przeprowadzone następnie 30-dobowe badania pilotowe potwierdziły przeciętną wartość usuwania RWO wynoszącą 40% [8]. Podobne relacje odnotowano w odniesieniu do innych wskaźników zanieczyszczenia wody związkami organicznymi.

Praktyczne możliwości procesu MIEX[®]DOC odnoszone są do pracy żywicy wysyczonej, a stopień jej wysycenia oceniany jest przeważnie pośrednio przez parametr krotności wymiany, definiowany jako objętość oczyszczonej wody

w stosunku do zastosowanej objętości żywicy [8]. W badaniach pilotowych lub w warunkach eksploatacji instalacji technicznej, krotność wymiany objętości żywicy może być zmieniana i dostosowywana do potrzeb usuwania określonych substancji z wody. Może być zwiększana, gdy potrzeby są mniejsze lub zmniejszana, gdy potrzeby te wzrastają. Jednak zmiana krotności wymiany nie pozostaje bez wpływu na koszty eksploatacji układu oczyszczania wody. Stąd ważne jest, aby żywica przez większość czasu pracowała w zakresie ekonomicznych wartości krotności wymiany, przeważnie powyżej 1000 [7,9]. Standardowo analizuje się skuteczność procesu w zakresie typowych wartości krotności wymiany objętości żywicy, tzn. 1000÷2000 [7].

Materiały i metody

Oceny teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej dokonano w oparciu o zmieszane wody powierzchniowe z Oławy i Nysy Kłodzkiej, ujmowane przez MPWiK do zaopatrzenia ok. 40% ludności Wrocławia. Badania przeprowadzono wyłącznie na wodzie surowej, a procedurę badawczą powtórzono 6-krotnie na przestrzeni trzech miesięcy, gdy jakość wody podlegała intensywnym zmianom. Charakterystykę próbek wody wykorzystanych w badaniach zestawiono w tabeli 1.

Do badań użyto analizator TOC 5050 Shimadzu oraz spektrofotometr UV-VIS 1240 Shimadzu. Spektrofotometryczny pomiar barwy przeprowadzono przy długości fali 350 nm, przy której wykonano krzywą wzorcową odniesioną do skali wzorców platynowych. Przy pomiarach absorpcji w UV oraz intensywności barwy wykorzystano kuwety z kwarcu ES o długości drogi świetlnej 3 cm.

Tabela 1. Charakterystyka zanieczyszczeń organicznych wody
Table 1. Characteristics of organic surface-water pollutants

Próbka wody	OWO gC/m ³	RWO* gC/m ³	Barwa* gPt/m ³	Absorbancja* w UV _{254 nm} m ² /m ³	SUVA* m ² /gC-m
W1	4,35	3,97	13,0	11,37	2,86
W2	3,01	2,75	12,0	10,37	3,77
W3	3,22	2,69	9,3	8,10	3,01
W4	3,99	3,99	15,5	12,97	3,25
W5	5,23	5,23	32,8	15,00	2,87
W6	4,73	4,33	20,0	15,97	3,69

*próbki przesączone (0,45 μm)

Dr inż. M. Mołczan: Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Wybrzeże Ś. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, marek.molczan@pwr.wroc.pl
Mgr inż. A.M. Karpińska-Portela: University of Porto, Faculty of Engineering, Department of Chemical Engineering, Rua Dr. Roberto Frias, 4200-465 Porto, Portugal, amkarp@fe.up.pt

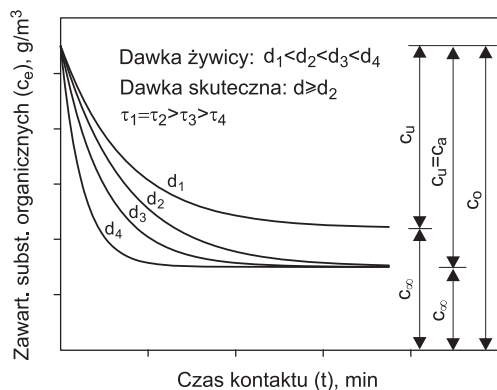
W charakterze jonitu wykorzystano silnie zasadową, makroporową, magnetyzowaną żywicę anionowymienną MIEX[®] o średniej granulacji 180 µm, regenerowaną chlorkiem sodu [10,11]. W badaniach zastosowano typowe procedury testów naczyniowych procesu MIEX[®]DOC [7,12]:

– test kinetyczny, którego celem było uzyskanie informacji o szybkości usuwania zanieczyszczeń z wody (RWO, barwa, absorbancja w UV) w kontakcie ze różnymi dawkami żywicy, dobór optymalnych wartości dawki i czasu kontaktu, wyznaczenie dawki skutecznej i ocena teoretycznych możliwości usuwania substancji organicznych,

– test wielokrotny, którego celem była symulacja pracy żywicy w układzie przepływowym, w tym również uzyskanie danych do zaprojektowania badań pilotowych, ustalenie zalecanego zakresu wartości krotności wymiany objętości żywicy, a tym samym praktycznej skuteczności metody w zakresie usuwania substancji organicznych z wody.

Test kinetyczny

Wykonanie testu polega na mieszaniu kolejnych dawek żywicy z próbkami badanej wody z intensywnością pozwalającą na pełne rozproszenie cząstek żywicy w wodzie. Za wystarczającą uznano prędkość obrotową mieszałki 150/min. próbki wody do analiz pobrano w odstępach czasu ustalonych w badaniach wstępnych (seria W1 – 0 min, 2,5 min, 5 min, 7,5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min i 60 min), bez przerw w mieszaniu. Całkowity czas mieszania ustalono wówczas na 40 min, do czego dostosowano również częstość poboru próbek (serie W2÷W6 – 0 min, 2 min, 4 min, 7 min, 10 min, 15 min, 25 min i 40 min). W badaniach wstępnych ustalono również dawkę skuteczną żywicy, za którą uznaje się taką ilość żywicy, przy której stężenie końcowe substratu nie może być już zmniejszone na skutek zwiększenia dawki (rys. 1) [5].



Rys. 1. Wyznaczenie skutecznej dawki żywicy w teście kinetycznym [5]

Fig. 1. Determination of efficient resin dose in the kinetic jar test [5]

W rzeczywistości stężenie końcowe substratu nie jest stałe, nawet przy wykonywaniu doświadczeń z tą samą dawką żywicy, a stwierdzenie osiągnięcia dawki skutecznej podlega indywidualnej ocenie. Wyznaczenie dawki skutecznej pozwala na ograniczenie zakresu dalszych – często pracochłonnych – badań do jednej miarodajnej dawki żywicy. W odniesieniu do badanej wody, dawkę skuteczną ustalono na 10 cm³/dm³ (spośród dawek 5 cm³/dm³, 10 cm³/dm³, 15 cm³/dm³ oraz 20 cm³/dm³) i stwierdzono, że zwiększenie dawki powyżej 10 cm³/dm³ w minimalnym stopniu wpłynęło na wyniki testu uzyskane w fazie stabilizacji krzywej kinetycznej. Spośród sześciu próbek wody z tego samego ujęcia, wartość dawki skutecznej badano dwukrotnie, uzyskując ten sam wynik.

Analiza wyników testu kinetycznego wymaga przedstawienia ich w formie zależności pozostałej wartości wskaźników zanieczyszczenia wody w funkcji dawki żywicy i czasu kontaktu, najczęściej w postaci:

$$c_e = f(t) \quad (1)$$

w której:

c_e – wartość wskaźnika zanieczyszczenia wody po kontakcie wody z żywicą,

t – czas kontaktu,

przy czym zależność (1) analizowana jest oddzielnie przy każdej dawce żywicy.

W celu aproksymacji danych doświadczalnych (rys. 2, tab. 2.) wykorzystano formułę zależności (1) zaproponowaną w pracy [5] w postaci:

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

w której:

c_e – pozostała zawartość substratu procesu, g/m³

c_∞ – pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia, g/m³

c_u – usunięta zawartość substratu, g/m³

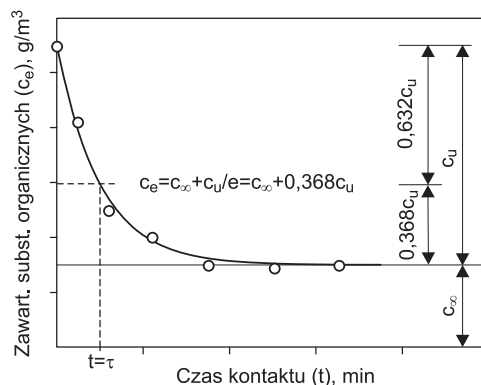
t – czas kontaktu, min

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

e – liczba Eulera ($e=2,718281\dots$)

przy czym całkowita zawartość substratu w badanej wodzie (c_0 , g/m³) jest określona zależnością [13]:

$$c_0 = c_\infty + c_u \quad (3)$$



Rys. 2. Interpretacja wyników testu kinetycznego [13]
Fig. 2. Interpretation of kinetic jar test results [13]

Tabela 2. Parametry statystyczne aproksymacji danych doświadczalnych funkcją (2)

Table 2. Statistical parameters for the approximation of experimental data in terms of function (2)

Próbka wody	RWO		Absorbancja w UV		Barwa	
	R	R ²	R	R ²	R	R ²
W1	0,95218	0,90665	0,98880	0,97773	0,98296	0,96621
W2	0,99063	0,98135	0,99411	0,98826	0,99184	0,98375
W3	0,97260	0,94594	0,99962	0,99923	0,99184	0,98375
W4	0,98425	0,96874	0,99391	0,98786	0,99694	0,99389
W5	0,96319	0,92773	0,97507	0,95077	0,98828	0,97669
W6	0,98524	0,97069	0,99438	0,98879	0,99056	0,98120

R – współczynnik korelacji

R² – współczynnik determinacji

Matematyczny zapis wyniku testu kinetycznego pozwala na proste wyznaczenie teoretycznych możliwości metody w zakresie usuwania poszczególnych substratów procesu z zależności:

$$(c_u/c_o) 100 \quad (4)$$

a w wypadku możliwych zmian wartości absorpcyjności właściwej (SUVA):

$$\frac{c_o(\text{UV}) c_u(\text{RWO})}{c_o(\text{RWO}) c_u(\text{UV})} 100 \quad (5)$$

w której:

$c_o(\text{UV})$ – absorpcja wody surowej w UV_{254}

$c_u(\text{UV})$ – zmniejszenie absorpcyjności w UV_{254} w teście kinetycznym

$c_o(\text{RWO})$ – zawartość RWO w wodzie surowej, gC/m^3

$c_u(\text{RWO})$ – zmniejszenie zawartości RWO w teście kinetycznym, gC/m^3

Aproksymowane zależnością (3) wyniki testów kinetycznych pokazano na rysunku 3.

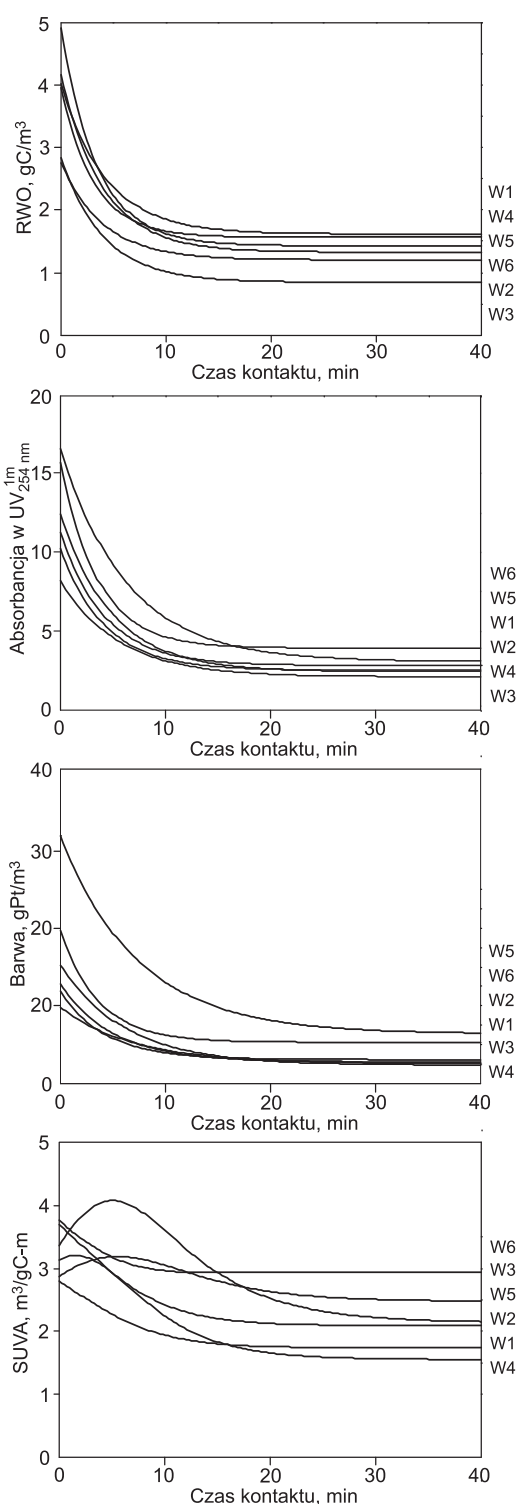
Test wielokrotny

Test wielokrotny jest wykonywany przy zastosowaniu ustalonych w teście kinetycznym skutecznej dawki żywicy oraz czasu kontaktu pozwalającego na prawie pełne wykorzystanie możliwości świeżej żywicy w zakresie usuwania RWO. W analizowanym przypadku dawka skuteczna wynosiła $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$, a czas kontaktu 20 min.

Wykonanie testu wielokrotnego polegało na mieszananiu ustalonej dawki żywicy z badaną próbką wody (1 dm^3) w założonym czasie w sposób identyczny, jak w teście kinetycznym. Następnie żywicę poddano sedymentacji przez 5 min, po czym wodę zdekantowano i zastąpiono taką samą objętością wody surowej. Czynności te powtarzano aż do uzyskania krotności wymiany równej 2000, co oznaczało 20-krotne powtórzenie opisanych operacji oraz zużycie 20 dm^3 wody. Zdekantowane próbki wody przygotowane do wykonania analiz zgodnie z procedurami [7,12]. Wyniki przedstawiono w postaci zależności stopnia zmniejszenia wartości badanych wskaźników zanieczyszczenia wody od krotności wymiany objętości żywicy, w zestawieniu ze stopniem zmniejszenia tych wartości otrzymanym w teście w kinetycznym (rys. 4).

Dyskusja wyników

Tak jak w wypadku innych procesów oczyszczania wody, również zastosowanie metody $\text{MIEX}^{\text{®}}\text{DOC}$ wymaga przeprowadzenia badań. Składają się na nie testy kinetyczne, wielokrotne i badania pilotowe. Wynik testu kinetycznego wskazuje na teoretyczne możliwości metody i nie może stanowić podstawy do jej wdrożenia. Daje tylko informację o zasadności dalszych badań oraz zakresu wartości stosowanych w nich parametrów procesu. Kolejnym krokiem jest test wielokrotny, który symuluje warunki pracy żywicy w układzie przepływowym i wskazuje na praktyczne możliwości metody, które powinny być z kolei zweryfikowane w badaniach pilotowych. Pewną namiastką kosztownych badań pilotowych jest kilkakrotne powtarzanie testu wielokrotnego, co pozwala na uwzględnienie w uzyskanym wyniku czynnika zmiennej charakterystyki wody surowej i jego wpływu na praktyczne możliwości metody. Możliwość tę wykorzystano w omawianych badaniach.



Rys. 3. Wyniki testów kinetycznych
Fig. 3. Results of the kinetic jar tests

W testach kinetycznych uzyskano dane o teoretycznych możliwościach procesu $\text{MIEX}^{\text{®}}\text{DOC}$ w usuwaniu RWO oraz zmniejszaniu wartości absorpcyjności w UV, intensywności barwy i absorpcyjności właściwej (rys. 3, tab. 3). Otrzymane wyniki świadczą o dużych możliwościach procesu w usuwaniu rozpuszczonych zanieczyszczeń organicznych. W odniesieniu do poszczególnych wskaźników stwierdzono, że największa skuteczność dotyczyła zmniejszenia intensywności barwy ($73\div 85\%$) i absorpcyjności w UV ($75\div 82\%$), a mniejsza zawartości RWO ($56\div 71\%$). Preferencyjne usuwanie substancji organicznych absorbujących promieniowanie w zakresie nadfioletu lub nadających

Tabela 3. Wyniki aproksymacji danych doświadczalnych w teście kinetycznym
Table 3. Results of approximation of experimental data in the kinetic jar test

Wskaźnik	Symbol jednostka	Próbka wody					
		W1	W2	W3	W4	W5	W6
RWO	c_o , gC/m ³	4,02	2,76	2,83	3,95	4,91	4,16
	c_{∞} , gC/m ³	1,62	1,20	0,84	1,56	1,43	1,33
	c_u , gC/m ³	2,40	1,56	1,99	2,39	3,48	2,83
	τ , min	4,34	4,08	4,10	3,19	3,46	4,02
Absorbancja w UV _{254 nm} ^{1 m}	c_o	11,24	10,18	8,15	12,41	16,51	15,65
	c_{∞}	2,80	2,51	2,09	2,42	3,05	3,91
	c_u	8,44	7,67	6,06	9,99	13,46	11,74
	τ , min	4,22	4,23	5,59	4,92	6,35	3,57
Barwa	c_o , gPt/m ³	12,82	11,86	9,81	15,29	31,92	19,73
	c_{∞} , gPt/m ³	2,76	3,07	2,56	2,36	6,38	5,30
	c_u , gPt/m ³	10,06	8,79	7,25	12,93	25,54	14,43
	τ , min	5,07	4,31	7,03	6,24	7,47	3,66
SUVA	c_o , m ³ /gC-m	2,80	3,69	2,88	3,14	3,36	3,76
	c_{∞} , m ³ /gC-m	1,73	2,09	2,49	1,55	2,13	2,94

wodzie barwę stwierdzono w licznych badaniach poświęconych procesowi magnetycznej wymiany anionowej [4,6,13–20]. Konsekwencją tej właściwości było m.in. obserwowane w teście kinetycznym zmniejszenie absorbancji właściwej (rys. 3).

Stopniowe wysycanie pojemności wymiennej żywicy realizowane w teście wielokrotnym powoduje pogorszenie skuteczności procesu [8]. Fakt ten był szczególnie zauważalny w zakresie krotności wymiany 100÷500, gdzie usuwanie RWO zmniejszało się przeciętnie o 46%, a zmniejszenie intensywności barwy oraz absorbancji w nadfiolecie pogorszyło się odpowiednio o 29% i 27% w stosunku do teoretycznych możliwości metody. Powyżej 500 wymian objętości żywicy usuwanie substancji organicznych zmieniało się nieznacznie, w największym stopniu w odniesieniu do intensywności barwy (18%), a następnie absorbancji w UV (17%). W zakresie krotności wymiany 500÷2000 nie stwierdzono natomiast istotnych zmian w skuteczności usuwania RWO.

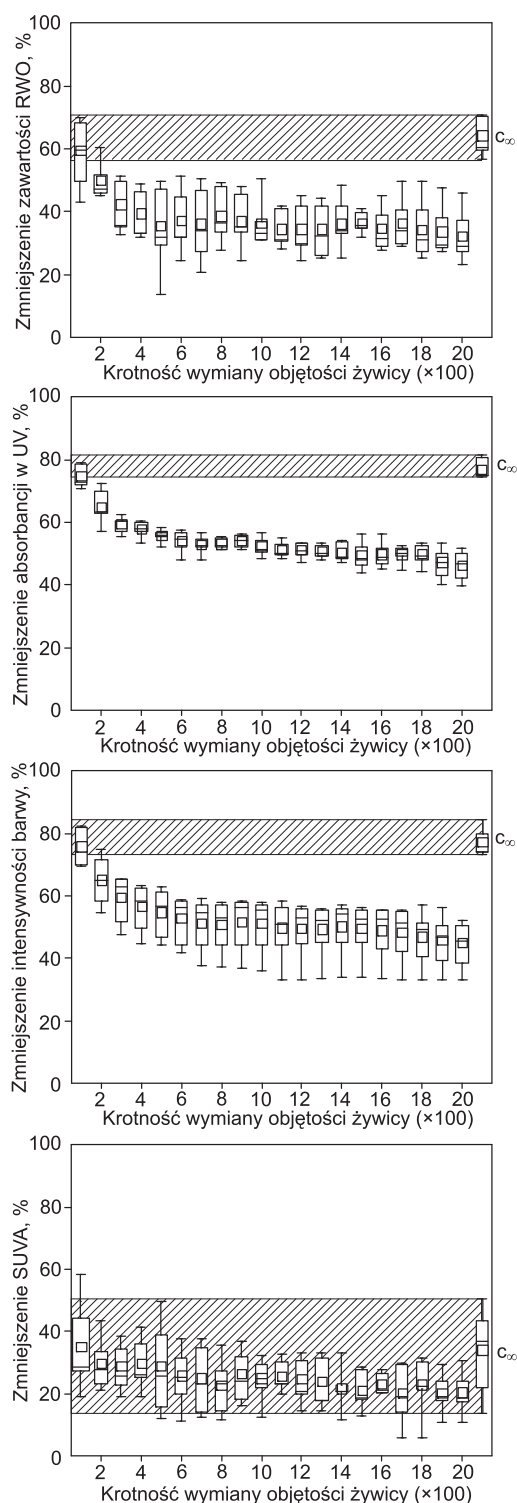
Absorbancja właściwa jest ważnym wskaźnikiem w ocenie jakości wody surowej [21]. W odniesieniu do oceny procesów oczyszczania wody ma ona znaczenie drugorzędne, wobec wskaźników opisujących zawartość zanieczyszczeń, choć pośrednio wskazuje na potencjalne ryzyko tworzenia ubocznych produktów utleniania [21]. Większość procesów oczyszczania wody skutkuje zmniejszeniem wartości SUVA [14]. Podobnie jest w wypadku wymiany anionowej. W wyniku przeprowadzonych badań stwierdzono, że potencjalna wartość tego zmniejszenia (test kinetyczny) wahała się w szerokich granicach 14÷51%. Tak szeroki, w stosunku do innych parametrów, zakres zmienności może po części wynikać z różnic w precyzji pomiarów absorbancji w UV i RWO, ale także z pewnej specyfiki zmian wartości SUVA, które w odróżnieniu od wskaźników ilościowych nie wykazują w teście kinetycznym wyłącznie tendencji malejącej. Zagadnienie to omówiono szczegółowo w pracy [22].

Zwiększenie obciążenia żywicy powodowało, podobnie jak w wypadku wskaźników ilościowych, gorszą skuteczność zmniejszania wartości SUVA, choć tylko część ekstremalnych wartości wykroczyła poza zakres określony w teście kinetycznym (rys. 4). Tendencja malejąca wystąpiła

natomiast wyraźnie w wypadku wartości średnich, gdzie potencjalne zmniejszenie wartości SUVA wynosiło 34% i wraz z rosnącym wysyceniem żywicy stopniowo malało osiągając 29% przy krotności wymiany objętości żywicy 500, a następnie 20% w przedziale 500÷2000. Zmiany średnich wartości SUVA w teście wielokrotnym następowały bardziej równomiernie niż w wypadku wskaźników ilościowych, gdzie obserwowano wyraźne fazy szybkiego (zakres 100÷500) oraz wolnego (zakres 500÷2000) pogarszania skuteczności procesu. Tendencje zmian obserwowane w teście wielokrotnym były typowe w przypadku wody o małej lub przeciętnej zawartości substancji organicznych (tab. 1), podczas gdy w przypadku wody o dużej zawartości RWO faza szybkiego pogarszania skuteczności procesu rozciąga się do znacznie większych wartości krotności wymiany, nawet powyżej 2000 [4,23].

Pytanie o realne możliwości metody jest *de facto* pytaniem o wartości parametrów procesu zapewniające oczekiwaną jakość wody oczyszczonej, a w szczególności o obciążenie żywicy i krotność jej wymiany. Należy jednak pamiętać, że wymiana anionowa stanowi zazwyczaj pierwszy, w układzie technologicznym, proces usuwania substancji organicznych i nie ostatni. Znaczące usunięcie substancji organicznych, jakie można uzyskać stosując tę metodę, powoduje istotne zmniejszenie dawki koagulantu [14,24–26], ale także wpływa korzystnie na eksploatację procesu adsorpcji [24] oraz systemów membranowych [27].

Przesuwanie ciężaru usuwania substancji organicznych między poszczególnymi procesami układu technologicznego pozostaje w gestii eksploatatora, a elastyczność metody wymiany anionowej (rozumiana jako możliwość osiągnięcia zróżnicowanej skuteczności w oparciu o stałą objętość komór reakcji) jest duża. W zakresie samej metody niekiedy korzystne może być jej stopniowanie. Świadczy o tym przebieg zależności pokazanych na rysunku 4. Stosunkowo małe różnice w skuteczności procesu odnotowane w szerokim zakresie wartości krotności wymiany objętości żywicy wskazują na możliwość dociążenia jonitu w pierwszym stopniu (praca w zakresie dużych krotności wymiany, usuwany duży ładunek zanieczyszczeń przy małej częstotliwości regeneracji) oraz jego odciążenia w drugim stopniu (praca w zakresie małych krotności wymiany, usuwany mały



Rys. 4. Porównanie teoretycznej (testy kinetyczne) i praktycznej (testy wielokrotne) skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej

Fig. 4. Comparison of theoretical (kinetic jar tests) and practical (multiple loading jar tests) efficiency of organic matter removal from water by magnetic anion exchange

ładunek zanieczyszczeń przy dużej częstotliwości regeneracji żywicy), w celu uzyskania możliwie małej zawartości RWO w wodzie oczyszczonej przy wypadkowej krotności wymiany nieodbiegającej od wartości typowych. Możliwość ta nie była jeszcze stosowana w praktyce.

Ogólny wynik kilkakrotnego powtórzenia testu wielokrotnego, poza określeniem stopnia usuwania substancji organicznych, wskazał również na małą zmienność skuteczności procesu w zakresie krotności wymiany objętości

żywicy powyżej 500, a w szczególności także w typowym w wielu zastosowaniach przedziale 1000÷2000. Oznacza to, że żywica może z powodzeniem pracować w warunkach dużego obciążenia, co nie spowoduje istotnego pogorszenia skuteczności procesu analizowanej w ujęciu procentowym. Konsekwencją przyjętej krotności wymiany objętości żywicy jest częstość jej regeneracji, która przy wartości 2000 jest dwukrotnie mniejsza niż przy 1000, co pociąga za sobą również mniejsze zużycie środka do regeneracji oraz mniejsze koszty eksploatacyjne.

Z otrzymanych wyników badań można również wnioskować co do możliwej reakcji na zmieniającą się jakość wody surowej. W przypadku wszystkich badanych wód uzyskano podobną zależność stopnia usuwania od krotności wymiany objętości żywicy, a w zakresie wartości stosowanych w praktyce (1000÷2000) wpływ krotności wymiany na skuteczność procesu był nieznaczny. Wynika stąd, że próby reagowania zmianą krotności wymiany objętości żywicy na zmiany jakości wody surowej prawdopodobnie nie przyniosą skutku, chyba że będzie to reakcja sprowadzająca wartość krotności wymiany do zakresu poniżej 500, co krótkookresowo jest możliwe. Skutek może tu prawdopodobnie przynieść zmiana dawki żywicy, co jednak można zweryfikować dopiero w badaniach pilotowych, gdyż rozbudowanie badań laboratoryjnych o kolejną zmienną zwiększa nieproporcjonalnie pracochłonność i stopień komplikacji prowadzonych prac. To, że w analizowanym wypadku możliwość sterowania skutecznością procesu w oparciu o parametr krotności wymiany objętości żywicy jest niewielka nie oznacza, że w wypadku innych wód będzie podobnie. W szczególności dotyczy to wód bardziej zanieczyszczonych substancjami organicznymi. Wówczas skuteczność procesu silnie zależy od wartości krotności wymiany objętości żywicy w całym zakresie zmienności tego parametru analizowanym w typowym teście wielokrotnym [4].

Wnioski

♦ Wykonanie testu wielokrotnego w badaniach skuteczności procesu magnetycznej wymiany anionowej, a zwłaszcza jego kilkakrotne powtórzenie, może po części zastąpić badania pilotowe. Procedura ta może być realizowana w laboratorium i jest zdecydowanie mniej kosztowna, choć trzeba zaznaczyć, że uzyskane w ten sposób wyniki nie dają pełni wiedzy potrzebnej do wdrożenia tej metody.

♦ Uzyskane wyniki badań wskazują na teoretycznie duże możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej, osiągające 56÷71% w wypadku RWO oraz odpowiednio 73÷85% i 75÷82% w wypadku intensywności barwy i absorpcji w UV. Zmniejszeniu ulegała również wartość absorpcji właściwej (14÷51%). Jednakże praktyczne możliwości tej metody były mniejsze, z uwagi na częściowe wysycenie zdolności wymiennej żywicy wykorzystywanej w teście wielokrotnym. Wynosiły one (w zakresie krotności wymiany 1000÷2000) odpowiednio 23÷50% (RWO), 33÷58% (barwa), 40÷57% (absorbancja w UV) oraz 6÷33% (absorbancja właściwa).

♦ Analiza wyników powtarzanych testów wielokrotnych może być także wykorzystana do wstępnego doboru parametrów procesu, w szczególności zakresu preferowanych wartości krotności wymiany objętości żywicy, a ponadto informuje o możliwej reakcji układu na zmiany jakości wody surowej oraz możliwości ich buforowania przez zmiany parametrów procesu.

Autorzy dziękują kierownictwu Miejskiego Przedsiębiorstwa Wodociągów i Kanalizacji sp. z o.o. we Wrocławiu za umożliwienie przeprowadzenia badań na terenie ZPW „Mokry Dwór”.

Pracę częściowo sfinansowano ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczonych na realizację badań statutowych w ramach projektów Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej nr 34-256-8 oraz nr 34-269-8.

LITERATURA

1. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, W. ADAMSKI: Usuwanie substancji organicznych z wody w technologii MIEX[®]DOC. *Gaz, Woda i Techn. San.* 2006, nr 2, ss. 14–18.
2. J. FETTIG: Removal of humic substances by adsorption/ion exchange. *Water Sci. Technol.* 1999, Vol. 40, No 9, pp. 173–182.
3. A.M. KARPIŃSKA-PORTELA: Obecność anionowych form substancji organicznych w oczyszczanych wodach i możliwości ich usuwania. Praca doktorska (w przygotowaniu).
4. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX[®] do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 2, ss. 23–26.
5. M. MOŁCZAN: Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 1, ss. 45–48.
6. 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.
7. 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, vol. 27, nr 2, ss. 3–7.
8. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX[®]DOC. *Ochrona Środowiska* 2005, vol. 27, nr 4, ss. 19–26.
9. M.J. SEMMENS, M. BURCKHARDT, D. SCHULER *et al.*: An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX[®]) for NOM removal. Proc. AWWA Conference, Denver 2000.
10. Brochure issued by Orica Watercare. A Division of Orica Australia.
11. M. SLUNJSKI, A. BIŁYK, K. CELER: Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX[®]. *Ochrona Środowiska* 2004, vol. 26, nr 2, ss. 11–14.
12. MIEX[®]DOC Resin Process, Evaluation Procedure. Revision 2. Orica Watercare, 2005.
13. M. MOŁCZAN: Wpływ procesu wymiany anionowej na zmianę jakości wody charakteryzowanej wartościami absorpcji właściwej (SUVA) i barwy właściwej (SCOA). *Ochrona Środowiska* 2007, vol. 29, nr 2, ss. 13–19.
14. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Oczyszczanie wody barwnej w procesach wymiany jonowej i koagulacji. *Gaz, Woda i Techn. San.* 2007, nr 1, ss. 18–21.
15. M. KITIS, I. HARMAN, N.O. YIGIT, M. BEYHAN, H. NGUYEN, B. ADAMS: The removal of natural organic matter from selected Turkish source waters using magnetic ion exchange resin (MIEX[®]). *Reactive & Functional Polymers* 2007, Vol. 67, No. 12, pp. 1495–1504.
16. M. DRIKAS, C.W.K. CHOW, D. COOK: The impact of recalcitrant organic character on disinfection stability, trihalomethane formation and bacterial regrowth: An evaluation of magnetic ion exchange resin (MIEX[®]) and alum coagulation. *J. Water Supply Res. Technol.-AQUA* 2003, Vol. 52, No. 7, pp. 475–487.
17. P.C. SINGER, K. BIŁYK: Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin. *Water Research* 2002, Vol. 36, No. 16, pp. 4009–4022.
18. 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.
19. G.C. BUDD, B. LONG, J.C. EDWARDS, P.C. SINGER, M. MEISCH: Evaluation of MIEX[®] process impacts on different source waters. Report No. 91067F. American Water Works Association Research Foundation, Denver, Co. 2005.
20. A.C. FONSECA, J. KENNON, S. BOOTH *et al.*: Testing bromide and DBP precursors removal in California State Project Water using a magnetized ion exchange resin. Proc. AWWA Annual Conference, San Francisco, Ca. 2005.
21. M. MOŁCZAN, M. SZLACHTA, A. KARPIŃSKA, A. BIŁYK: Zastosowanie absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 4, ss. 11–16.
22. M. MOŁCZAN: Zakres zmienności absorpcji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w teście kinetycznym oczyszczania wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 2, ss. 49–55.
23. M. MOŁCZAN i in.: Obecność anionowych substancji organicznych w uzdatnianej wodzie a możliwości ich usuwania. Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, Raport nr SPR-27, Wrocław 2008 (praca niepublikowana).
24. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK: Usuwanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany anionowej, koagulacji i adsorpcji. *Inżynieria i Ochrona Środowiska* 2006, tom 9, nr 2, ss. 185–195.
25. B. WHISNANT, J. STANTON, K. STOREY *et al.*: Use of a magnetic ion exchange resin for reduced coagulant demand and the removal of dissolved organic carbon (DOC) to meet EPA DBP standards in South Carolina. South Carolina AWWA Conference, Myrtle Beach, S.C. 2005.
26. D.A. FEARING, J. BANKS, S. GUYETAND, C.M. EROLES, B. JEFFERSON, D. WILSON, P. HILLIS, A.T. CAMPBELL, S.A. PARSONS: Combination of ferric and MIEX[®] for the treatment of a humic rich water. *Water Research* 2004, Vol. 38, No. 10, pp. 2551–2585.
27. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. BIŁYK, M. MOŁCZAN: The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance. *Polish J. of Environ. Stud.* 2006, Vol. 15, No. 5, pp. 719–725.

Molczan, M., Karpińska-Portela, A.M. Theoretical and Practical Possibilities of Organic Matter Removal from Water by Magnetic Anion Exchange. *Ochrona Środowiska* 2009, Vol. 31, No. 1, pp. 31–36.

Abstract: The study reported on in the paper aimed at developing the conventional laboratory procedure for magnetic anion exchange by the addition of the repeated kinetic jar test and multiple loading jar test. When such an approach is adopted, the results of laboratory investigations show how the changes in the quality of raw water influence the efficiency of water treatment by the magnetic anion exchange method. The procedure proposed performs certain functions of a pilot study, but can not replace it. In our research riverine water samples (from the Olawa and Nysa Klodzka, taken in for the municipal water supply system of the city of Wrocław) were made subject to kinetic jar tests and multiple loading jar tests. Kinetic jar tests were used to determine the theoretical efficiency of organic anion exchange, whereas multiple loading jar tests were intended for establishing the efficiency of the process obtainable in practice. The results obtained have revealed a wide spectrum of possibilities for the application of magnetic anion exchange to the removal of organic substances from the riverine water being tested. The extent of theoretical dis-

solved organic carbon (DOC) removal varied from 56 to 71%, whereas the reduction in color intensity and UV₂₅₄ absorbance fell in the range of 73 to 85% and 75 to 82%, respectively. A decrease was also observed in the specific UV absorbance value, which varied between 14 and 51%. However, the practical efficiency of the method was found to be lower, which is attributable to the partly exhausted exchange capacity of the resin used in technical installations. Thus, at a bed volume ranging between 1000 and 2000, actual removal efficiencies varied from 23 to 50% (DOC), from 33 to 58% (color), from 40 to 57% (UV₂₅₄ absorbance) and from 6 to 33% (specific UV absorbance). Analysis of the results of repeated multiple loading jar tests may be of utility in the preliminary choice of the process parameters for magnetic anion exchange, but primarily in the choice of the range of preferred bed volume values. Moreover, analysis of the multiple loading jar test results provides information not only about the potential response of the treatment train to the variations in raw water quality, but also about the possibility of buffering such changes by the control of the process parameters.

Keywords: Water treatment, ion exchange, anion exchange resin, MIEX[®] resin, kinetic jar test, multiple loading jar test, resin dosage, contact time, bed volume.