



Marek Mołczan

Parametry procesu wymiany  
anionowej na proszkowych  
adsorbentach magnetycznych  
jako narzędzie kontroli  
usuwania naturalnych  
substancji organicznych z wody





Prace Naukowe  
Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej

Monografie

4

---

Marek Mołczan

**Parametry procesu wymiany  
anionowej na proszkowych  
adsorbentach magnetycznych  
jako narzędzie kontroli  
usuwania naturalnych  
substancji organicznych z wody**



*Prace Naukowe Wydziału Inżynierii Środowiska Politechniki Wrocławskiej.  
Monografie są kontynuacją  
Prac Naukowych Instytutu Inżynierii Ochrony Środowiska Politechniki Wrocławskiej.  
Seria: Monografie*

Recenzenci

Zbigniew HEIDRICH

Katarzyna MAJEWSKA-NOWAK

Opracowanie redakcyjne i korekta

Maciej SZŁAPKA

Wszelkie prawa zastrzeżone. Niniejsza książka, zarówno w całości,  
jak i we fragmentach, nie może być reprodukowana w sposób elektroniczny,  
fotograficzny i inny bez zgody wydawcy i właściciela praw autorskich.

© Copyright by Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2019

OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WROCLAWSKIEJ

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

<http://www.oficyna.pwr.edu.pl>

e-mail: [oficwyd@pwr.edu.pl](mailto:oficwyd@pwr.edu.pl)

[zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl](mailto:zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl)

ISBN 978-83-7493-081-9

Druk i oprawa: beta-druk, [www.betadruk.pl](http://www.betadruk.pl)

*oczyszczanie wody, dawka żywicy, czas kontaktu,  
stopień regeneracji, krotność wymiany,  
dawka równoważna żywicy,  
wiek żywicy, kinetyka adsorpcji, regeneracja*

Marek MOŁCZAN\*

## **Parametry procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych jako narzędzie kontroli usuwania naturalnych substancji organicznych z wody**

Wymiana anionowa na proszkowych adsorbentach magnetycznych stanowi znaczący postęp w technologii usuwania naturalnych substancji organicznych (NMO) z wody, który był możliwy dzięki:

- wykorzystaniu adsorbentu o drobnych ziarnach, który cechują duże szybkości reakcji wymiany jonów (w tym makroanionów NMO),
- wielokrotnemu wykorzystaniu adsorbentu, dzięki jego skutecznej separacji magnetycznej oraz regeneracji chemicznej prowadzonej na miejscu,
- ciągłemu charakterowi procesu bez przerw związanych z regeneracją,
- możliwości zastosowania procesu adsorpcji na początku układu technologicznego, co poprawia warunki eksploatacji kolejnych procesów.

W pracy zaproponowano sposób kontroli procesu oparty na koncepcji grupy parametrów charakteryzujących działanie metody w odniesieniu do warunków stanu ustalonego. Przydatność proponowanego rozwiązania potwierdzono dla dwóch odmian reaktorów: dwustopniowego (DS) oraz jednostopniowego (HR). Za cele opracowania uznano:

- zdefiniowanie parametrów procesu kluczowych dla jego kontroli,
- scharakteryzowanie możliwości wykorzystania tych parametrów w prowadzeniu procesu.

Sformułowano ogólne kryteria użyteczności parametrów, co pozwoliło na wyróżnienie dwóch grup parametrów procesu: pierwotnych i wtórnych. Do grupy parametrów pierwotnych zaliczono:

- zawartość (dawkę) adsorbentu w reaktorze,
- czas kontaktu wody z adsorbentem w reaktorze,

---

\* Politechnika Wrocławska, Wydział Inżynierii Środowiska, Katedra Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, e-mail: marek.molczan@pwr.edu.pl

- stopień regeneracji (lub wartość strumienia regeneracji),
- rozproszenie adsorbentu w reaktorze,
- koncentrację adsorbentu zregenerowanego,
- koncentrację adsorbentu w strumieniu recyrkulacji.

Parametry pierwotne służą bezpośredniemu oddziaływaniu na proces, zaś rolą parametrów wtórnych jest tworzenie obrazu procesu, który ułatwi jego rozumienie, określi współzależności między parametrami oraz wskaże dodatkowe możliwości wykorzystania parametrów pierwotnych do osiągnięcia celów technologicznych. Do grupy parametrów wtórnych zaliczono:

- krotność wymiany objętości żywicy,
- dawkę równoważną,
- wiek żywicy,
- wskaźniki bazujące na analizie krzywej kinetycznej (w tym: szybkość reakcji, dawkę skuteczną, zakres stosowalności, wzajemną „zastępowalność” dawki adsorbentu i czasu kontaktu).

Prezentowany w opracowaniu zespół parametrów procesowych wraz z wykazanymi relacjami matematycznymi, które je wiążą, stanowi doskonałe narzędzie opisu stanu ustalonego procesu lub zakresu stanów ustalonych charakterystycznych dla danego zastosowania. Pozwala także na dokonywanie zmiany jednego stanu ustalonego na inny wraz z wyznaczeniem wszystkich niezbędnych ku temu danych.

Szersza perspektywa stosowania procesu scharakteryzowana została również poprzez:

- procedury (w tym procedury regeneracji oraz kontroli procesu),
- uwarunkowania stosowania procesu (obiektywne – np. właściwości oczyszczanego roztworu i ich zmienność, subiektywne – np. warunki mieszania zawartości reaktora),
- sposoby optymalizacji procesu.

Wiele uwagi poświęcono zagadnieniu regeneracji, analizując zarówno możliwości użycia różnych czynników regenerujących, sposoby prowadzenia regeneracji, jak również unieszkodliwiania powstających roztworów odpadowych. Zwrócono uwagę na szereg właściwości NMO wpływających na separację anionowymienną (obecność grup funkcyjnych, wielkość cząsteczki, gęstość ładunku, absorpcję właściwą) oraz cechy samego roztworu (pH, temperaturę, siłę jonową) i konkurencyjne oddziaływania anionów roztworu. Analizując warunki mieszania adsorbentu dostrzeżono nie tylko czynnik intensywności mieszania, ale również sposoby jego realizacji, bazujące na ruchu stymulowanym czynnikami hydraulicznymi, mechanicznymi i magnetycznymi.

Poza obszerną charakterystyką parametrów procesowych, praca zawiera także opis właściwości adsorbentu MIEX<sup>®</sup> DOC oraz charakterystyki wybranych proszkowych adsorbentów magnetycznych mogących stanowić jego alternatywę, prezentację metod badawczych i opis budowy reaktorów procesu, omówienie współdziałania nowego procesu z innymi procesami tworzącymi ciąg technologiczne oczyszczania wody oraz ocenę perspektyw rozwoju metody.

## Wykaz skrótów

AIBN	– azobis(izobutyronitryl)
AOP (AOPs)	– procesy pogłębionego utleniania ( <i>advanced oxidation processes</i> )
BET	– skrót pochodzący od nazwisk twórców teorii adsorpcji wielowarstwowej BET – Brunauera, Emmetta i Tellera (również metoda wyznaczania powierzchni adsorbentu)
BRWO	– biodegradowalny rozpuszczony węgiel organiczny
BV	– krotność wymiany objętości żywicy – skrót odnoszący się zarówno do układu porcjowego, jak i przepływowego ( <i>bed volume(s)</i> )
BVTR	– krotność wymiany objętości żywicy – skrót wykorzystywany w opisie układu przepływowego ( <i>bed volume treatment rate</i> )
CHA	– posiadająca ładunek frakcja hydrofobowa NMO ( <i>charged hydrophobic compounds</i> )
CSIRO	– Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation
CTS	– chitozan – biopolimer otrzymywany z chityny ( <i>chitosan</i> )
DAD	– detektor diodowy ( <i>diode array detector</i> )
DS	– dwustopniowy typ reaktora ( <i>dual stage</i> )
DVB	– diwinylobenzen ( <i>divinyl benzene</i> )
ED	– elektrodializa
ERD	– dawka równoważna żywicy ( <i>effective/equivalent resin dose</i> )
FIX	– fluidalna wymiana jonowa, reaktor fluidalny wymiany jonowej ( <i>fluidized ion exchange</i> )
FRT	– zbiornik żywicy zregenerowanej ( <i>fresh resin tank</i> )
GMA	– metakrylan glicydylu ( <i>glycidyl methacrylate</i> )
GO	– tlenek grafenu ( <i>graphene oxide</i> )
GWA	– granulowany węgiel aktywny
HAA (HAAs)	– kwasy halogenoocetowe ( <i>haloacetic acids</i> )
HM	– huminy
HNT	– nanorurki haloizytowe ( <i>halloysite nanotubes</i> )
HPI	– kwasy hydrofilowe ( <i>hydrophilic acid</i> )
HPO	– kwasy hydrofobowe ( <i>hydrophobic acid</i> )
HR	– jednostopniowy typ reaktora ( <i>high rate</i> )
HR-CC	– odmiana reaktora typu jednostopniowego o przepływie przeciwpływowym ( <i>high rate counter current</i> )
ISEP	– nazwa własna systemu reaktora karuzelowego wymiany jonowej ( <i>ion exchange separation</i> )
KF	– kwasy fulwowe
KH	– kwasy humusowe
LC	– chromatografia cieczowa ( <i>liquid chromatography</i> )

LC-DAD	– chromatografia cieczowa z detektorem diodowym ( <i>liquid chromatography – diode array detector</i> )
LC-OCd	– chromatografia cieczowa z detektorem węgla organicznego ( <i>liquid chromatography – organic carbon detection</i> )
LC-UV	– chromatografia cieczowa z detektorem UV ( <i>liquid chromatography – UV detector</i> )
MGO	– magnetyczny tlenek grafenu ( <i>magnetic graphene oxide</i> )
MIB	– 2-metyloizoborneol (silnie zapachowy metabolit glonów)
MIEX <sup>®</sup>	– magnetyczna wymiana anionowa – nazwa własna odnosząca się do grupy magnetycznych adsorbentów jonowymiennych oraz procesów technologicznych wykorzystujących te adsorbenty ( <i>magnetic ion exchange</i> )
MIEX <sup>®</sup> DOC	– nazwa własna anionowymiennej proszkowej żywicy magnetycznej
MIEX <sup>®</sup> Gold	– nazwa własna anionowymiennej proszkowej żywicy magnetycznej
MIEX <sup>®</sup> Plus	– nazwa własna kationowymiennej proszkowej żywicy magnetycznej
m-PGMA	– nazwa własna proszkowej żywicy magnetycznej otrzymywanej na bazie poli(metakrylanu glicydyli) ( <i>magnetic poly(glycidyl methacrylate)</i> )
NDMP	– nazwa własna anionowymiennej proszkowej żywicy magnetycznej ( <i>nanda magnetic polymer</i> )
NEU	– neutralna hydrofilowa frakcja NMO ( <i>neutral hydrophilic substances</i> )
NF	– nanofiltracja
NMO	– naturalna materia organiczna
OWO	– ogólny węgiel organiczny
pH	– ujemny logarytm dziesiętny aktywności jonów hydroniowych
pK <sub>a</sub>	– ujemny logarytm dziesiętny stałej dysocjacji kwasu
Powdex <sup>®</sup>	– proces wymiany anionowej wykorzystujący żywicę proszkową, nazwa własna ( <i>powdered ion exchange</i> )
PWA	– pylisty węgiel aktywny
PWO	– przyswajalny węgiel organiczny
Q-TOF-MS	– technika spektrometrii mas z wykorzystaniem analizatora kwadrupolowego oraz analizatora czasu przelotu ( <i>Quadrupole – Time Of Flight – Mass Spectrometry</i> )
RO	– odwrócona osmoza ( <i>reverse osmosis</i> )
RWO	– rozpuszczony węgiel organiczny
RWN	– rozpuszczony węgiel nieorganiczny
SEC	– chromatografia wykluczenia ( <i>size exclusion chromatography</i> )
SH	– substancje humusowe
SHA	– słabo hydrofobowa, kwasowa frakcja NMO ( <i>slightly hydrophobic acid</i> )
SIROTHERM <sup>®</sup>	– proces odsalania wody bazujący na wykorzystaniu magnetycznych żywic jonowymiennych (nazwa własna)
SIX <sup>®</sup>	– nazwa własna odnosząca się do reaktora z jonitem w formie suspensji oraz procesu wykorzystującego ten typ reaktora ( <i>suspended ion exchange</i> )
SPE	– ekstrakcja do fazy stałej ( <i>solid phase extraction</i> )
SUVA	– absorbancja właściwa w nadfiolecie ( <i>specific ultraviolet (UV) absorbance</i> )
TPI	– transfilowa, kwasowa frakcja NMO ( <i>transphilic acid</i> )
THM (THMs)	– trójhalometany ( <i>trihalomethanes</i> )
ΣTHM	– suma zawartości THM, których stężenia w wodzie do picia są limitowane (CHCl <sub>3</sub> , CHCl <sub>2</sub> Br, CHClBr <sub>2</sub> , CHBr <sub>3</sub> )
UF	– ultrafiltracja
UPU	– uboczne produkty utleniania
UPD	– uboczne produkty dezynfekcji



- 
- UV – nadfiolet (*ultraviolet*)
  - UV<sub>254</sub> – absorbancja w nadfiolecie, przy 254 nm
  - VHA – silnie hydrofobowa kwasowa frakcja NMO (*very hydrophobic acid*)
  - VSEP – system filtracji wibracyjno-membranowej (*vibratory shear enhanced process*)



## Wykaz symboli

- $A_p^{n-}$  – aniony roztworu (przeciwiiony)  
 $A_r^-$  – jony ruchliwe anionitu (współjony)  
 $BV$  – krotność wymiany objętości żywicy,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/dm^3$ )  
 $BV_m$  – docelowa wartość krotności wymiany w naczyniowym teście wielokrotnym,  $dm^3/dm^3$   
 $BV_{DS}$  – krotność wymiany objętości żywicy w układzie rektora dwustopniowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/dm^3$ )  
 $BV_{HR}$  – krotność wymiany objętości żywicy w układzie rektora jednostopniowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/dm^3$ )  
 $C_0$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie surowej,  $g/m^3$  ( $mg/dm^3$ ;  $mval/dm^3$ )  
 $C_{0p}$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie surowej z podkreśleniem, że odnosi się ona do wartości pomierzonej ( $p$ ),  $g/m^3$   
 $C_e$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie oczyszczonej,  $g/m^3$  ( $mg/dm^3$ ;  $mval/dm^3$ )  
 $C_u$  – usunięta zawartość substratu,  $g/m^3$  ( $mg/dm^3$ ;  $mval/dm^3$ )  
 $C_\infty$  – pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia (wartość  $C_e$  ( $t_p \rightarrow \infty$ )),  $g/m^3$  ( $mg/dm^3$ ;  $mval/dm^3$ )  
 $C_{non}$  – zawartość frakcji nieusuwalnej substratu w wodzie surowej,  $g/m^3$  ( $mg/dm^3$ ;  $mval/dm^3$ )  
 $C_{min}$  – minimalna wartość  $SUA_{254}$  w teście kinetycznym,  $m^3/gC \cdot m$   
 $C_{max}$  – maksymalna wartość  $SUA_{254}$  w teście kinetycznym,  $m^3/gC \cdot m$   
 $C_e/C_0$  – względna pozostała zawartość substratu, –  
 $C_\infty/C_0$  – względna pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia (wartość  $C_e/C_0$  ( $t_p \rightarrow \infty$ )), –  
 $C_u/C_0$  – względna usunięta zawartość substratu, –  
 $D_z$  – koncentracja (dawka) żywicy w reaktorze,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ ;  $g/dm^3$ ;  $mval/dm^3$ )  
 $D_{zm}$  – dawka żywicy w naczyniowym teście wielokrotnym,  $cm^3/cm^3$  ( $cm^3/dm^3$ )  
 $D_{zw}$  – koncentracja (dawka) żywicy w strumieniu żywicy wysyczonej,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $D_{zr}$  – koncentracja (dawka) żywicy w strumieniu żywicy zregenerowanej,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $D_{z(DS)}$  – koncentracja (dawka) żywicy w układzie rektora dwustopniowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $D_{z(HR)}$  – koncentracja (dawka) żywicy w układzie rektora jednostopniowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $e$  – liczba Eulera ( $e = 2,718281\dots$ )  
 $ERD$  – dawka równoważna adsorbentu proszkowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $ERD_{DS}$  – równoważna dawka żywicy w układzie rektora dwustopniowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $ERD_{HR}$  – równoważna dawka żywicy w układzie rektora jednostopniowego,  $m^3/m^3$  ( $dm^3/m^3$ )  
 $FP_{max}$  – wartość iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu ( $x = D_z \cdot t_p$ ), przy której skuteczność procesu osiąga 99% wartości swoich możliwości potencjalnych, tzn.  $S = 0,99 \cdot S_\infty$ ,  $min \cdot cm^3/dm^3$  ( $min \cdot cm^3/cm^3$ )  
 $FP_{min}$  – wartość iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu ( $x = D_z \cdot t_p$ ), przy której szybkość przyrostu skuteczności usuwania substratu (np. RWO), opisana pierwszą pochodną krzywej kinetycznej  $dS/dx$ , maleje do wartości 0,5, co oznacza, że skuteczność usuwania substratu ( $S$ ) rośnie wówczas dwukrotnie wolniej niż iloczyn dawki żywicy i czasu kontaktu ( $x = D_z \cdot t_p$ ),  $min \cdot cm^3/dm^3$  ( $min \cdot cm^3/cm^3$ )

- $k$  – stała szybkości reakcji,  $\text{min}^{-1} (\text{h}^{-1})$   
 $k_1$  – stała szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu,  $\text{min}^{-1} (\text{h}^{-1})$   
 $k_2$  – stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu,  $\text{min}^{-1} (\text{h}^{-1})$   
 $n$  – wykładnik potęgowy opisujący rząd reakcji  
 $n_m$  – liczba powtórzeń naczyniowego testu wielokrotnego  
 $O_h$  – obciążenie hydrauliczne powierzchni reaktora,  $\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$   
 $q$  – wartość adsorpcji substratu w warunkach równowagi adsorpcji,  $\text{mg}/\text{g} (\text{mg}/\text{cm}^3, \text{mval}/\text{mval})$   
 $q_e$  – wartość adsorpcji substratu po czasie kontaktu  $t_p$ ,  $\text{mg}/\text{g} (\text{mg}/\text{cm}^3, \text{mval}/\text{mval})$   
 $Q_w$  – strumień objętości oczyszczanej wody,  $\text{m}^3/\text{h} (\text{dm}^3/\text{min})$   
 $Q_{szp}$  – powrotny strumień objętości suspensji żywicy wysyczonej (odpływ z osadnika) o koncentracji  $D_{zw}$ ,  $\text{m}^3/\text{h} (\text{dm}^3/\text{h})$   
 $Q_{sZR}$  – strumień objętości suspensji żywicy zregenerowanej o koncentracji  $D_{zr}$ ,  $\text{m}^3/\text{h} (\text{dm}^3/\text{h})$   
 $Q_{szw}$  – strumień objętości suspensji żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji, o koncentracji  $D_{zw}$ ,  $\text{m}^3/\text{h} (\text{dm}^3/\text{h})$   
 $Q_z$  – strumień objętości żywicy wymienianej w reaktorze (usuwanej żywicy wysyczonej i doprowadzanej żywicy zregenerowanej,  $Q_{zw} = Q_{zr}$ ),  $\text{m}^3/\text{h} (\text{dm}^3/\text{h})$   
 $Q_{zw}$  – strumień objętości żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji (odniesiony do jej formy zsedymetowanej),  $\text{m}^3/\text{h} (\text{dm}^3/\text{h})$   
 $Q_{zr}$  – strumień objętości żywicy zregenerowanej kierowanej do komory reakcji (odniesiony do jej formy zsedymetowanej)  
 $r$  – współczynnik korelacji, –  
 $r^2$  – współczynnik determinacji, –  
 $R$  – symbol oznaczający szkielet jonitu (rozdział 7.10)  
 $R$  – stopień regeneracji żywicy (*regeneration ratio*), – (%)  
 $R_{DS}$  – stopień regeneracji żywicy w układzie reaktora dwustopniowego, – (%)  
 $R_{DS}$  – stopień regeneracji żywicy w układzie reaktora jednostopniowego, – (%)  
 $S$  – skuteczność usuwania substratu procesu (składnika roztworu), %  
 $S_\infty$  – maksymalna skuteczność usuwania substratu (przy  $t_p \rightarrow \infty$ ), %  
 $t_{BV}$  – czas wymagany do osiągnięcia krotności wymiany o wartości  $BV$  w warunkach braku wymiany żywicy wysyczonej na żywicę świeżą, h  
 $t_p$  – czas przetrzymania oczyszczanej wody w komorze reakcji (czas kontaktu wody z adsorbentem), h (min)  
 $t_{pz}$  – wiek żywicy – czas przebywania żywicy w komorze reakcji (układzie oczyszczania), h  
 $t_R$  – czas osiągnięcia równowagi adsorpcji, h (min)  
 $t_r$  – odstęp czasu pomiędzy kolejnymi regeneracjami żywicy, h (min)  
 $V_{hr}$  – objętość czynna reaktora typu HR,  $\text{m}^3$   
 $V_R$  – pojemność czynna komory reakcji (reaktora),  $\text{m}^3 (\text{dm}^3)$   
 $V_w$  – objętość wody znajdująca się w kontakcie z porcją żywicy o objętości  $V_z$ ,  $\text{m}^3 (\text{dm}^3)$   
 $V_z$  – objętość żywicy zawarta w komorze reakcji (odniesiona do jej formy zsedymetowanej) znajdująca się w kontakcie z porcją wody o objętości  $V_w$ ,  $\text{m}^3 (\text{dm}^3)$   
 $V_{zw}$  – objętość żywicy wysyczonej usuwana z reaktora,  $\text{m}^3 (\text{dm}^3)$   
 $V^{\text{FRT}}$  – minimalna czynna objętość zbiornika żywicy zregenerowanej (FRT – *fresh resin tank*),  $\text{m}^3 (\text{dm}^3)$   
 $\Delta V_w^{BV}$  – objętość wody, która przepłynie przez reaktor do czasu osiągnięcia krotności wymiany o wartości  $BV$  w warunkach braku wymiany żywicy wysyczonej na żywicę świeżą,  $\text{m}^3$   
 $x$  – iloczyn dawki żywicy i czasu kontaktu ( $x = D_z \cdot t_p$ ),  $\text{min} \cdot \text{cm}^3/\text{dm}^3 (\text{min} \cdot \text{cm}^3/\text{cm}^3)$   
 $X^+$  – symbol grupy funkcyjnej jonitu

- 
- $\alpha$  – początkowy strumień adsorpcji w modelu Elovicha (rozdział 7.9.1; równanie 7.48), mg/mg·min (mg/cm<sup>3</sup>·min; mg/cm<sup>3</sup>·h)
- $\alpha$  – kąt nachylenia stycznej krzywej kinetycznej względem osi odciętych, zgodnie z rys. 7.17 (rozdział 7.9.1; równanie 7.60), °
- $\beta$  – stała desorpcji w modelu Elovicha (rozdział 7.9; równanie, 7.48), g/mg (cm<sup>3</sup>/mg)
- $\beta$  – wskaźnik frakcji nieusuwalnej NMO (rozdział 7.13, równania 7.76 i 7.78), –
- $\beta$  – kąt nachylenia stycznej krzywej kinetycznej względem osi odciętych, zgodnie z rys. 7.17 (rozdział 7.9.1; równanie 7.60), °
- $\tau$  – stała czasowa usuwania substratu (średni czas życia, czyli średni czas przebywania cząsteczek substratu w fazie roztworu) – czas, po którym usunięciu uległo  $[1 - 1/e]C_u/C_0$ , czyli ok.  $0,63 \cdot C_u/C_0$ , min (h)
- $\chi^2$  – wartość statystyki testu chi-kwadrat, –



# 1. Wstęp

W pracy zaprezentowano proces technologiczny, a w szczególności sposoby jego kontroli. Jako podstawowe narzędzie kontroli wskazano parametry procesowe, których koncepcję opisano szerzej w rozdziale 3, a następnie omówiono szczegółowo w rozdziale 7. Niezależnie od roli i znaczenia zdefiniowanych w pracy parametrów procesowych wszelkie rozważania oraz odniesienia do praktyki oparto na proponowanej przez autora (nie bez inspiracji czerpanych z literatury oraz doświadczenia) koncepcji działania reaktorów. Konstrukcja reaktora stwarza zarówno ograniczenia, jak i otwiera możliwości. W ramach tych możliwości, jako wartości nadrzędne dla koncepcji prowadzenia procesu, przyjęto z jednej strony stabilność pracy, z drugiej zaś tworzenie przestrzeni adaptacyjnej procesu na wypadek zmienności różnych uwarunkowań zewnętrznych, co można także opisać terminem elastyczności działania. W praktyce stabilność oznacza określony stan ustalony procesu, a elastyczność – możliwość zmiany jednego stanu ustalonego na inny z zachowaniem ciągłości procesowej. W ogólnym ujęciu starano się o to, aby parametry procesowe miały, o ile to możliwe, znaczenie uniwersalne, czyli zachowywały spójność interpretacyjną, niezależnie od typu reaktora oraz koncepcji jego eksploatacji. Mimo pewnego zakresu wariantowości praca prezentuje ściśle określoną koncepcję działania reaktorów, weryfikowaną zarówno od strony teoretycznej, jak i praktycznej. Z całą pewnością nie jest i nie będzie to koncepcja jedyna. Jej nadrzędnym założeniem jest dążenie do uzyskania maksymalnej stabilności procesu w oparciu o kontrolę parametrów procesowych, co wiąże się bezpośrednio z pojęciem stanu ustalonego procesu. W zależności od uwarunkowań zewnętrznych oraz celów stawianych metodzie działanie reaktorów może podlegać modyfikacjom. Odmiennie koncepcje prowadzenia procesu będą również odmiennie charakteryzowane, co jednak nie powinno mieć wpływu na interpretację parametrów procesowych, a jedynie na sposób posługiwania się nimi.

Przedmiotem pracy jest proces technologiczny oczyszczania wody określany w skrócie mianem magnetycznej wymiany anionowej, którego genezę i podstawowe wyróżniki scharakteryzowano w rozdziale 2. Przytoczona nazwa procesu pojawiła się między innymi w tytule pracy [7] i jest nieco doprecyzowanym („wymiana anionowa” w miejsce „wymiany jonowej”) rozwinięciem powszechnie wykorzystywanego w literaturze terminu „MIEX process” (od *Magnetic Ion Exchange*) oraz jego polskie-

go odpowiednika „proces MIEX”. Używanie tej ostatniej formy nie jest wskazane z uwagi na jej związek z konkretnym produktem (rozdział 3). Termin „magnetyczna wymiana anionowa” może być mylący, ponieważ sugeruje udział magnetyzmu w wymianie anionowej, co jednak nie ma miejsca. Z drugiej strony, działanie sił pola magnetycznego ma na tyle istotne znaczenie dla procesu, że powinno być odzwierciedlone w jego nazwie. Z tych względów w tytule monografii posłużono się nazewnictwem niebudzącym tych zastrzeżeń: „proces wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych”. Jednak posługiwanie się pełną, rozbudowaną nazwą procesu może być w wielu wypadkach kłopotliwe. Z tego względu w tekście pracy korzystano zarówno z pełnej nazwy, jak i z form skróconych („proces magnetycznej wymiany anionowej”, „magnetyczna wymiana anionowa”). Opcję wykorzystania niezbyt ścisłej formy nazewnictwa pozostawiono celowo, ponieważ wydaje się, że większe szanse na powszechną akceptację zyskują nazwy bardziej zwarte i przez to wygodniejsze w użyciu, nawet jeśli zawierają nieścisłości. Z uwagi na skupienie opracowania na jednym, ściśle zdefiniowanym procesie technologicznym, zarówno w tytułach jak i w tekście korzystano z określenia „proces”, jako równoznacznego z „procesem wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych”.

Opisywana metoda należąca do grupy procesów adsorpcyjnych wykorzystuje drobnoziarnisty adsorbent jonowymienny, wzbogacony o komponent magnetyczny, pozwalający na jego łatwą separację z roztworu. Ten sposób oczyszczania wody może być używany do realizacji różnych celów technologicznych (odnoszących się nie tylko do oczyszczania wody), lecz w pracy skupiono się wyłącznie na jego zastosowaniu do usuwania substancji organicznych z wody, głównie tych pochodzenia naturalnego. Wszelkim składnikom wody zdolnym do wiązania z materiałem żywicy anionowymiennej przypisano wspólny termin „substratu procesu”. Mając świadomość ułomności wybranego określenia i jego trwale przypisanych konotacji, stwierdzono, że może ono dobrze odzwierciedlać pojęcie grupy składników wchodzących w interakcje z adsorbentem, w wyniku czego są one usuwane z wody, a towarzyszyć temu może również powstawanie produktów, choć tylko pośrednio związanych z samym substratem. Ponieważ wody naturalne cechuje jakościowe i ilościowe zróżnicowanie składu chemicznego, to w każdym źródle wody identyfikuje się jemu właściwą kompozycję substratu.

Skoncentrowanie się na wybranym substracie procesu jest świadomym i dość oczywistym wyborem. Obecnie większość zastosowań procesu służy kontroli zawartości naturalnych substancji organicznych w oczyszczanej wodzie, które stanowią kluczowy komponent wody, decydujący o sposobie jej oczyszczania. Mika Sillanpää [9] wysuwa tezę, że obecność naturalnej materii organicznej (NMO) stanowi jeden z głównych czynników wpływających na wybór rozwiązań technologicznych oczyszczania wody, jeśli nie dominujący, to z całą pewnością niemożliwy do pominięcia. Nie jest w tej opinii odosobniony [1, 2, 8]. Wpływ ten dotyczy przecież zarówno sekwencji procesowej, potrzeby wykorzystania środków chemicznych i wartości ich



dawek [3], jak i stabilności biologicznej wody w sieci wodociągowej [10, 11]. Zróżnicowanie strukturalne substancji organicznych sprawia, że w przeciwieństwie do innych składników wód, ich podatność na separację w poszczególnych procesach jednostkowych również jest zróżnicowana. Ta właściwość zdecydowanie nie ułatwia prowadzenia procesów oczyszczania wody, ale wskazuje też na potrzebę różnicowania wykorzystywanych technik separacji.

Poza frakcjami substancji organicznych wody naturalne zawierają szereg innych składników podatnych na usuwanie metodą wymiany anionowej [5]. Pomimo skupienia się na usuwaniu substancji organicznych ważny aspekt interakcji z innymi substratami procesu także mieści się w zakresie opracowania (podrozdział 7.11). Należy tu podkreślić, że reguły prowadzenia procesu wypracowywane w odniesieniu do usuwania składników organicznych znajdują zastosowanie także w kontekście wiązania innych komponentów wody.

Powyższe akapity objaśniają tytuł pracy, w którym zawarto trzy główne ogniwa merytoryczne oddające ideę i zakres opracowania: proces, parametry procesu i substrat procesu. Należy je traktować jako nierozłączne elementy struktury, która na bazie ściśle zdefiniowanego procesu technologicznego oraz jego substratu nadbudowuje system współzależności, pozwalający na zrozumienie mechanizmów procesu oraz ich wykorzystanie w realizacji jego celów technologicznych. Szerokie potraktowanie wielu prezentowanych w tym obszarze zagadnień miało na celu uwypuklenie aspektu „rozumienia” w konfrontacji z gotowymi narzędziami operowania procesem, które oderwane od kontekstu wiedzy mogą prowadzić do błędów. Rozumienie jest pożywką wyobraźni, która kreuje przyszłość.

Struktura pracy wynika z przedstawionej koncepcji merytorycznej. Mając na uwadze ogólną (rozdział 1) oraz skonkretyzowaną (rozdział 3) ideę analizy procesu, zebrano materiał informacyjny (rozdziały 2 oraz 4–6) potrzebny do realizacji części analitycznej (rozdział 7). Treść rozdziału 7 stanowi materializację idei opracowania w postaci kompleksowej charakterystyki parametrów procesowych, która jest następnie rozwijana i uzupełniana o szerszy kontekst związany z techniczną stroną realizacji procesu (w nawiązaniu do treści rozdziału 6), a także jego miejscem w układzie technologicznym i relacjami z innymi procesami technologicznymi (rozdział 8). Każdy proces technologiczny to urządzenia, materiały eksploatacyjne i sposób ich wykorzystania. Podobnie jest z procesem wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych, który bazuje na konkretnym adsorbencie o określonych właściwościach (rozdział 4) oraz na systemach reaktorowych (rozdział 6), których rozwój z pewnością nie jest zakończony. Szczegółowa analiza procesu i jego zróżnicowanych aplikacji wskazuje, że nadal istnieje szerokie pole dla dalszej modyfikacji adsorbentów w celu ich lepszej adaptacji do usuwania różnych składników wody. Na potwierdzenie tej tezy w rozdziale 9 przytoczono szereg przykładów adsorbentów, które ilustrują kolejne kroki rozwojowe materiałów, czerpiących z idei proszkowej żywicy magnetycznej scharakteryzowanej w rozdziale 4. Materiały te mogłyby być stosowane

z wykorzystaniem tych samych reaktorów, które opisano w rozdziale 6 oraz głównych reguł procesowych przedstawionych w rozdziale 7. Adsorbenty magnetyczne nie są zresztą jedyną oryginalną opcją wykorzystania wymiany jonowej w oczyszczaniu wody. Innym odkrywczym rozwiązaniem w tym zakresie jest koncepcja koagulantów jonowymiennych [12], która pomimo istotnych różnic technologicznie zmierza w podobnym kierunku, co proces magnetycznej wymiany anionowej. Znane są też systemy reaktorowe, które pozwalają na uzyskiwanie zbliżonych do typowych dla omawianego procesu korzyści eksploatacyjnych (ciągłość działania i ograniczenie ilości potrzebnego adsorbentu), przy wykorzystaniu konwencjonalnych adsorbentów jonowymiennych, jak np. układ fluidalny (FIX) [4], czy system reaktora karuzelowego (ISEP) [5].

Wiarygodność danych doświadczalnych jest w znacznej mierze pochodną przyjętych metod badawczych. To obszerne zagadnienie, którego prezentacja (rozdział 5) niezbędna do właściwego rozumienia analizowanych wskaźników ma duże znaczenie, ponieważ jak dotychczas nie wypracowano jednolitego i spójnego systemu metodycznego dla badań procesu. Natomiast tworzenie spójnej koncepcji parametrów procesowych wymaga również jednoznaczności po stronie wykorzystywanych danych. Stąd konieczne stało się zaprowadzenie pewnego porządku metodycznego, czemu poświęcono rozdział 5. Zwrócono tu uwagę na potrzebę standaryzacji kluczowych procedur niezbędną dla uzyskania porównywalności danych otrzymywanych w różnych badaniach, przy jednoczesnym zachowaniu pełnej otwartości na ich dalszy rozwój zarówno po stronie doświadczalnej, jak i analitycznej. Mimo że dane potrzebne do scharakteryzowania głównych parametrów procesowych są dostępne w wyniku relatywnie prostych doświadczeń, to ocena skuteczności procesu jest zadaniem wieloaspektowym, coraz częściej wymagającym użycia zaawansowanych technik analitycznych oraz metod interpretacji ich wyników. Kwestia oceny jakości wody surowej i/lub oczyszczonej będzie miała w przyszłości kluczowe znaczenie dla oczekiwań stawianych metodzie, a tym samym dla operowania procesem za pomocą parametrów procesowych.

Proces wymiany anionowej z wykorzystaniem proszkowych adsorbentów magnetycznych jest przykładem rozwoju technik adsorpcyjnych w oczyszczaniu wody. W pewnym sensie otwiera kolejny etap, stwarzający podstawy dalszego rozwoju, o czym traktuje treść rozdziału 10. Zagadnienie to nie było dotychczas podstawą zbyt wielu analiz [2, 7]. Wydaje się jednak ono ważne o tyle, że inwestycje w układy technologiczne oczyszczania wody mają charakter długofalowy. Wszelkie zmiany muszą odpowiadać nie tylko na chwilowe potrzeby, ale również na wyzwania przyszłości, a procesy pozbawione możliwości adaptacyjnych lub generujące zagrożenia mają ograniczone możliwości zakorzenienia w strukturze układu technologicznego.

Poszczególne rozdziały stanowią odrębne całości i mogą być odbierane niezależnie. Wyjątek stanowi obszerny, centralny fragment pracy (rozdział 7), który w zróżnicowanych proporcjach łączy kluczowe elementy pozostałych części opracowania.

Część pracy poprzedzająca rozdział 7 ma charakter bazy informacji istotnych dla tworzonego następnie systemu charakterystyki procesu. Rozdziały 8 i 9 też poniekąd pełnią tę funkcję, ale ich treść w znacznej mierze nawiązuje do zaproponowanego systemu poprzez ukazanie jego roli w kształtowaniu i funkcjonowaniu układu technologicznego (rozdział 8) oraz wskazywaniu na rosnący zasób adsorbentów, których działanie może być analizowane w analogiczny sposób (rozdział 9). Pracę zamyka ocena perspektyw rozwoju procesu (rozdział 10), która jest spojrzeniem w przyszłość zarówno od strony oczekiwań, jak i możliwości.

Istotnym założeniem budowanej koncepcji opisu procesu magnetycznej wymiany anionowej było jego silne umocowanie w praktyce technologicznej. Poszukiwano odpowiedzi na pytanie: jak dostępne doświadczenia z procesem mogą pomóc zarówno we wdrożeniu, jak i praktycznej realizacji tej technologii. Rozumienie systemu parametrów procesowych stanowi przede wszystkim pomoc w pracy operatora procesu. Pokazują one, jak należy realizować proces w praktyce. W szerszym kontekście analiza dostarcza też dane istotne dla decyzji inwestycyjnych i działań związanych z wdrażaniem metody. Kluczowy czynnik decyzji inwestycyjnych stanowią koszty inwestycyjne i eksploatacyjne procesu. Z uwagi na skoncentrowanie się w pracy na kwestiach technologicznych, aspekt kosztów procesu potraktowano marginalnie, jednak z pełnym uznaniem jego wagi (rozdział 10). Należy podkreślić, że dzięki analizie parametrów procesowych możliwe jest zarówno określenie wymaganej wielkości reaktorów i urządzeń towarzyszących (składniki kosztów inwestycyjnych), jak i zapotrzebowania na adsorbent i pozostałe materiały eksploatacyjne, a także ilości wytwarzanych odpadów (składniki kosztów eksploatacyjnych). Ponadto uzyskiwana poprzez kontrolę parametrów procesowych optymalizacja technologiczna pozwala także na racjonalizację kosztów prowadzenia procesu.

Źródłem danych w pracy są badania własne oraz dostępna literatura. Własne prace badawcze w omawianym zakresie prowadzono od 2004 roku w większości samodzielnie, ale również przy współudziale innych badaczy (ten obszar dokumentują cytowane publikacje współautorskie). Wyniki samodzielnych prac badawczych stanowiących podstawę tego opracowania tylko w części były publikowane (co udokumentowano w bibliografii), w części zaś wykorzystano je wyłącznie na potrzeby niniejszej monografii. Sama koncepcja kompleksowej charakterystyki parametrów procesowych, która stanowi meritum pracy, jest w pełni oryginalna i nie była wcześniej prezentowana.

Dane eksperymentalne wykorzystano w pracy jako ilustracje opisywanych zagadnień i przytaczano je w zakresie niezbędnym dla uzasadnienia prezentowanych tez. Z uwagi na znacząco objętość danych surowych zrezygnowano z ich bezpośredniej prezentacji (tabele wyników), umieszczając je w zamian w postaci wykresów lub grafik. Celem zamieszczenia nielicznych tabel wyników było w większym stopniu pokazanie sposobu dokumentowania danych niż samych danych. Wyniki doświadczeń nad badanym procesem oraz warunki ich uzyskania tworzą oczywiście fundamentalny zasób

informacji o procesie, ale to nie one są sednem zagadnienia. Są nim narzędzia analizy prowadzące do stworzenia charakterystyki procesu oraz umiejętność ich wykorzystania. Charakterystyka rozumiana jest w tym wypadku jako kompletny opis metody wychodzący od danych charakteryzujących adsorbent, oczyszczane medium i ich wzajemne relacje, a prowadzący do konkretnych czynności wykonywanych przez operatora w celu zachowania lub uzyskania pożądanego stanu procesu. Opis ten można zatem określić jako komplet narzędzi potrzebnych operatorowi procesu. Kompletność nie oznacza jednak, że zasób ten jest domknięty i nie będzie mógł być w przyszłości wzbogacany o nowe narzędzia, doskonalsze lub łatwiejsze w użyciu.

Rozumienie wielu zagadnień staje się pełniejsze, kiedy jest poparte przykładem. W ramach pracy poszukiwano zależności o charakterze uniwersalnym, w oparciu o nieskomplikowane rozważania teoretyczne. Do tego samego celu może prowadzić również inna droga, prezentująca problem technologiczny, którego rozwiązanie można uogólnić. W myśl tej idei, równoległe z opracowaniem niniejszej monografii, przygotowano także zbiór zadań z rozwiązaniami [6]. Przykłady w nim zawarte stanowią ilustrację głównych zadań stojących przed operatorem procesu. Wszystkie opierają się na analizie parametrów procesowych i poprzez poszukiwanie rozwiązania prowadzą do tych samych zależności, które wywiedziono w rozdziale 7.

Poszukiwania opisu procesu mają sens, o ile jest on nowy, niewystarczająco poznany lub cechuje go daleko posunięta odrębność wobec dotychczas wykorzystywanych i dobrze poznanych metod. Analizowany proces technologiczny jest pod względem aplikacyjnym względnie nowy, ale ma już bogatą literaturę badawczą. Jego odrębność wobec innych metod adsorpcyjnych określa szereg czynników, które obszernie scharakteryzowano w rozdziale 2. Każdy z tych czynników daje podstawy do formułowania oryginalnych lub adaptacji istniejących opisów procesu, a wszystkie łącznie tworzą realnie nowy proces adsorpcyjny wyróżniający się przede wszystkim ciągłością działania (brak cykliczności działania związanej z potrzebą regeneracji) oraz możliwością zrównoważenia strumienia adsorpcji i desorpcji (poprzez regenerację). Takie warunki działania otwierają z kolei nowe możliwości operowania procesem, celem jego dostosowania do zmienności surowca i/lub współdziałania z innymi procesami ciągu technologicznego oczyszczania wody. Zakres przeprowadzonych dotychczas prac badawczych oraz doświadczenia zdobyte w aplikacjach procesu są już wystarczające, aby było możliwe ich konfrontowanie w celu formułowania tezy o znaczeniu uniwersalnym. Jest to właściwy moment dla podejmowania prób kompletowania reguł prowadzenia procesu.

Istotnym zadaniem stawianym przed napisaniem pracy było skompletowanie systemu pojęć służących charakterystyce procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych. Może się to wydać drugorzędne, jednak problem precyzyjnego definiowania ma niekiedy kluczowe znaczenie dla opisu zjawiska, szczególnie gdy dotyczy zjawisk mniej ugruntowanych poznawczo. Cel ten realizowano w oparciu o trzy założenia. Po pierwsze, starano się o możliwie szerokie włączenie

zagadnień charakterystyki procesu w istniejący i ugruntowany system pojęć, wykorzystywanych w dyscyplinach nauki pozostających w związkach z opisywanym procesem. Po drugie, dążono do uporządkowania dostępnych w literaturze pojęć i definicji związanych ze specyfiką procesu. Po trzecie, proponowano nowe pojęcia i definicje służące wypełnieniu luk pozostałych w opisie procesu.

Niniejszy wstęp charakteryzuje koncepcję opracowania skupionego na procesie oraz jego parametrach operacyjnych. Nieco trywializując można by uczynić zarzut i zapytać – czy warto poświęcać czas i pracę dla opisanego jednego produktu i jednego procesu z nim związanego? Trafną odpowiedź można znaleźć u Treavora Boyera [2], który przeważającą część swojej aktywności naukowej związał z tematyką procesu magnetycznej wymiany anionowej. Zwraca on uwagę na przełomowość tych wynalazków (adsorbent/proces) i fakt, że stały się impulsem dla kolejnych, a zrozumienie podstaw tej technologii będzie miało coraz większe znaczenie przy pojmowaniu i stosowaniu jonowymiennych metod usuwania substancji organicznych z wody oraz ich roli w układach technologicznych, dla szerokiego zakresu rodzajów i charakterystyk oczyszczanych wód [2]. Należy dodać, że reguły związane z prowadzeniem procesu znajdują zastosowanie także w wypadku wykorzystania innych adsorbentów o dużym rozdrobnieniu, również tych nie mających właściwości jonowymiennych (rozdział 9). Przykład procesu magnetycznej wymiany anionowej stanowi doskonałą ilustrację wartości wiedzy gromadzonej przez lata, poszukiwania pola dla stopniowego postępu, działania przeciw utartym schematom i konsekwencji w dążeniu do wdrożenia metody. Schemat działania wykorzystany przy tworzeniu metody można traktować jako współczesny przepis na innowację.

## Literatura do rozdziału 1

- [1] BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M., *Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review*, Chemosphere, 2017, Vol. 166, 497–510.
- [2] BOYER T.H., *Removal of dissolved organic matter by magnetic ion exchange resin*, Water Pollution: Current Pollution Reports, 2015, Vol. 1, No. 3, 142–154.
- [3] DRIKAS M., *Natural organic matter in drinking water: Problems and solutions*, [w:] *Natural Organic Matter in Drinking Water: Problems and Solutions*, Cooperative Research Centre for Water Quality and Treatment, Occasional Paper 6, 2003, 5–10.
- [4] GALJAARD G., KAMP P., *Ion exchange process with plug flow conditions and short residence times*, Patent WO 3013172710 A1, 21.11.2013.
- [5] JENSEN V.B., DARBY J.L., SEIDEL C., GORMAN C., *Drinking Water Treatment for Nitrate. Technical Report 6*, [w:] *Addressing Nitrate in California's Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater*, Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature, Center for Watershed Sciences, University of California, Davis, 2012, 40–42.
- [6] MOŁCZAN M., *Proces magnetycznej wymiany anionowej w zadaniach* (w opracowaniu).
- [7] NEALE P.A., SCHÄFER A.I., *Magnetic ion exchange: Is there potential for international development?*, Desalination, 2009, Vol. 248, No. 1–3, 160–168.

- [8] RICHARDSON S.D., PLEWA M.J., WAGNER E.D., SCHOENY R., DeMARINI D.M., *Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: a review and roadmap for research*, Mutation Research/Reviews in Mutation Research, 2007, Vol. 636, No. 1–3, 178–242.
- [9] SILLANPÄÄ M., *General Introduction*, [w:] *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*, ed. M. Sillanpää, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [10] WOLSKA M., *Changes in water biostability levels during an ion-exchange process using Miex-DOC resin*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2015, Vol. 64, No. 4, 415–424.
- [11] WOLSKA M., *Changes in water biostability levels in water treatment trials*, Water Science and Technology, 2015, Vol. 71, No. 4, 538–544.
- [12] ZHAO H., WANG L., HANINGAN D., WESTERHOFF P., NI J., *Novel ion-exchange coagulants remove more low molecular weight organics than traditional coagulants*, Environmental Science and Technology, 2016, Vol. 50, No. 7, 3897–3904.

## 2. O procesie

Proces wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych, którego wykorzystanie jest stosunkowo świeżej daty, łączy w sobie idee i rozwiązania sięgające swoją genezą nawet w dość odległą przeszłość. Rozwój wiedzy, ale przede wszystkim konsekwencja w realizacji przyjętych celów, doprowadziły do stworzenia rozwiązań, stanowiących istotne novum w technologii oczyszczania wody. Mają też potencjał rozwojowy, którego przejawy możemy obserwować.

### 2.1. Geneza procesu

Pierwszą z koncepcji, które legły u podstaw budowy procesu magnetycznej wymiany anionowej jest wykorzystanie szczególnych zalet tkwiących w adsorbentach drobnociągnistych, nazywanych też proszkowymi lub pylistymi.

Adsorpcja (w tym wymiana jonowa) jest zjawiskiem fizycznym o charakterze powierzchniowym, a wartość adsorpcji (masa adsorbentu przypadająca na jednostkę masy lub objętości adsorbentu) jest proporcjonalna do dostępnej powierzchni adsorbentu. Rozwinięcie powierzchni adsorbentu można uzyskać na różne sposoby. Znakomite efekty daje wypreparowanie mikrokanalów w wewnętrznej strukturze ziarna. Dzięki temu zabiegowi powierzchnie adsorbentów sięgają niewyobrażalnych wartości mierzonych w tysiącach metrów kwadratowych na gram materiału [27, 82, 86]. Bez względu na wartość powierzchni wewnętrznej, dyfuzja do wnętrza ziarna adsorbentu odbywa się poprzez powierzchnię zewnętrzną, a ta jest relatywnie większa dla mniejszych ziaren. Przy  $n$ -krotnym zmniejszeniu rozmiaru ziarna stosunek powierzchni do objętości wzrasta również  $n$ -krotnie. Tym samym rozdrobiony materiał adsorbencyjny będzie cechowała większa szybkość adsorpcji niż ten sam adsorbent o większych ziarnach. Prawidłowość ta została potwierdzona również w działaniu żywic jonowymiennych już we wczesnych latach 60. XX wieku [38].

Drugą ideę stanowiło wykorzystanie powinowactwa żywic anionowymiennych do wiązania kluczowych komponentów naturalnych substancji organicznych zawartych w wodach.

Naturalna materia organiczna to złożona mozaika substancji chemicznych o zróżnicowanym pochodzeniu i właściwościach. Jej głównym składnikiem są rozpuszczone w wodzie związki humusowe, wśród których wyróżniono dwie zasadnicze grupy o charakterze kwasowym, tj. kwasy fulwowe i kwasy humusowe [53, 90]. Ich podstawowymi grupami funkcyjnymi są grupy karboksylowe oraz fenolowe o stopniach dysocjacji  $pK_a$  wynoszących odpowiednio 2,5–5 oraz 9–10 [90]. Van Loon i Duffy [90] zauważają, że w niektórych przypadkach obdarzone ujemnym ładunkiem substancje humusowe mogą nawet dominować w bilansie anionów zawartych w wodzie naturalnej. Jednak relatywnie duża wielkość cząsteczek anionów organicznych sprawia, że ich uwięzienie w materiale jonitu daje efekt nie tyle gramorównoważnikowy, ile masowy. Ilustruje to zawartość zdysocjowanych anionowych grup funkcyjnych rozpuszczonych związków humusowych w odniesieniu do jednostki masy związku, która jest względnie mała i szacowana na 2–6 mmol/g dla grup karboksylowych oraz 1–4 mmol/g dla grup fenolowych [90]. Dla porównania wartość tego samego wskaźnika dla w pełni zdysocjowanego kwasu octowego to około 17 mmol/g. Z uwagi na brak możliwości ścisłego zdefiniowania budowy cząsteczek NMO powyższe wartości są tylko szacunkowe. Odmienne zakresy wartości charakteryzują je nawet w obrębie jednej grupy funkcyjnej. W badanych substancjach humusowych Reckhow oszacował zawartości grup karboksylowych w zakresie 5,0–6,1 mmol/g dla kwasów fulwowych oraz 2,8–5,0 mmol/g dla kwasów humusowych [77]. W odniesieniu do grup fenolowych były to odpowiednio wartości 0,8–2,1 mmol/g oraz 1,5–5,4 mmol/g [77]. Jednostkowy ładunek kwasów humusowych zależy nie tylko od budowy cząsteczki, ale także od stopnia dysocjacji poszczególnych grup funkcyjnych w cząsteczce, który wzrasta (towarzyszy temu wzrost ładunku) wraz ze wzrostem wartości pH roztworu [34]. Ponadto warto mieć na uwadze, że ładunki, o których mowa, są wielokrotnie większe niż dla cząstek zawiesiny, stąd też zawartość NMO w znacznie większym stopniu decyduje o dawce koagulantu niż mętność wody [4, 5, 34]. Powyższe wartości, nawet jeśli cechują się znaczną zmiennością, potwierdzają fakt, że z uwagi na związanie ujemnego ładunku ze stosunkowo dużą cząsteczką, proces wymiany anionowej może być wydajnym narzędziem usuwania anionów organicznych.

Zainteresowanie wykorzystaniem żywic anionowymiennych do usuwania NMO dotyczyło w pierwszej kolejności procesów oczyszczania wody przeznaczonej do zastosowań przemysłowych, w szczególności w związku z prowadzeniem demineralizacji wody, co nadal stanowi największy obszar zastosowań żywic jonowymiennych na skalę przemysłową [24]. Typowe stacje demineralizacji bazują na usuwaniu anionów nieorganicznych oraz organicznych w złożach anionitów [91]. W odróżnieniu od zastosowań związanych z oczyszczaniem wody do celów komunalnych (zakres objętego pH) wymiana anionów w procesach demineralizacji przebiega przy kwaśnym pH, co jest efektem poprzedzającego ją procesu wymiany kationów [74, 75]. Wartość pH oczyszczanego roztworu ma istotne znaczenie dla dynamiki i skuteczności procesu, a w konsekwencji dla wyboru konkretnego rozwiązania technologicznego.



Zagadnienie usuwania NMO w procesie wymiany anionowej było przez lata marginalizowane, zwłaszcza w kontekście przygotowania wody wodociągowej. W najnowszym wydaniu cenionego podręcznika *Water Quality and Treatment* [24] poświęcono mu już więcej uwagi. Autorzy rozdziału 12 (Clifford, Sorg i Ghurye) zauważają, że zainteresowanie usuwaniem NMO w złożach żywic anionowymyennych nie miało początkowo pozytywnego kontekstu, ponieważ dotyczyło zjawisk blokowania wymieniających wykorzystywanych w procesach demineralizacji wody [39, 62, 98]. Niemniej już na wczesnym etapie doświadczeń (1959 r.) pojawiały się sygnały, że wiązanie NMO w żywicy anionowymiennej może mieć charakter odwracalny [98]. Wynikała z nich również lepsza przydatność żywic silnie zasadowych [98] niż słabo zasadowych [25], co potwierdzono wielokrotnie [12, 16]. Żywice słabo zasadowe nie są skuteczne w wymianie anionów słabych kwasów, takich jak aniony NMO, a ich zdolność wymiany wzrasta wraz z obniżaniem wartości pH, czyli wraz z malejącym stopniem dysocjacji anionowych grup funkcyjnych związków humusowych. Wiązanie NMO może mieć wówczas w większym stopniu charakter trwałego blokowania niż odwracalnej chemisorpcji. Bazri i wsp. [9] wsparli tę tezę pokazując, że w usuwaniu NMO przez żywicę silnie zasadową dominuje mechanizm adsorpcji jonowymiennej, gdy w wypadku jonitu słabo zasadowego jest to raczej kombinacja wymiany jonowej i adsorpcji fizycznej.

Kolejnym krokiem w lepszym wykorzystaniu wymiany anionowej do odwracalnego usuwania NMO było zwrócenie uwagi na żywice o szkielecie akrylowym, które charakteryzowały się skuteczniejszą regeneracją niż powszechnie wówczas wykorzystywane żywice polistyrenowe [7]. Tłumaczono to słabszymi oddziaływaniami van der Waalsa między hydrofobowymi cząsteczkami NMO a hydrofilowym szkieletem ziarna, co miało czynić regenerację łatwiejszą i pełniejszą [7]. Inne wyjaśnienie przedstawili Fu i Symons [40]. Wykazali oni korelację pomiędzy usuwaniem RWO substancji o cząsteczkach większych od 1 kDa ze zdolnością żywicy do pęcznienia, która z kolei ma związek z hydrofilowością szkieletu. Ci sami badacze sformułowali też inne fundamentalne dla dalszego rozwoju metody tezy wykazując, że [40]:

- w zakresie mas cząsteczkowych 1–5 kDa usuwanie anionów RWO bilansuje się całkowicie z uwalnianiem jonów chlorkowych żywicy,
- tylko niewielka frakcja RWO związanego z cząsteczkami mniejszymi niż 1 kDa lub większymi niż 10 kDa jest wiązana w materiale żywicy siłami adsorpcji fizycznej,
- wpływ na usuwanie RWO na drodze wymiany anionowej ma zarówno typ szkieletu żywicy, jak i jej porowatość. W wypadku cząsteczek NMO większych od 1 kDa lepsze efekty uzyskano przy wykorzystaniu żywic poliakrylowych i makroporowatych. W zakresie mas cząsteczkowych poniżej 1 kDa porowatość nie wpływała na usuwanie RWO, a nieznacznie preferowany był typ żywicy hydrofobowej polistyrenowej.

Powyższe ustalenia ostatecznie zamknęły etap traktowania usuwania NMO przez żywice jonowymienne jako niepożądanego ubocznego efektu usuwania anionów nie-

organicznych. Tym samym potwierdziły racjonalność wykorzystania żywic anionowymiennych do usuwania substancji organicznych jako nadrzędnego celu procesu. Fettig [37] podaje przykład zastosowania procesu, w którym złoża jonitowe pracowały z przeznaczeniem usuwania NMO przez ponad 15 lat, bez potrzeby wymiany. W prowadzonych niezależnie badaniach i bazując na wodach o bardzo odmiennych charakterystykach Chen [22] oraz Fettig [36] sformułowali nawet tezy o większej skuteczności usuwania RWO i OWO przez silnie zasadowe żywice anionowymiennne, w porównaniu z adsorpcją w złożach granulowanego węgla aktywnego (GWA), metodą powszechnie obecnie wykorzystywaną w celu kontroli zawartości substancji organicznych w oczyszczonej wodzie.

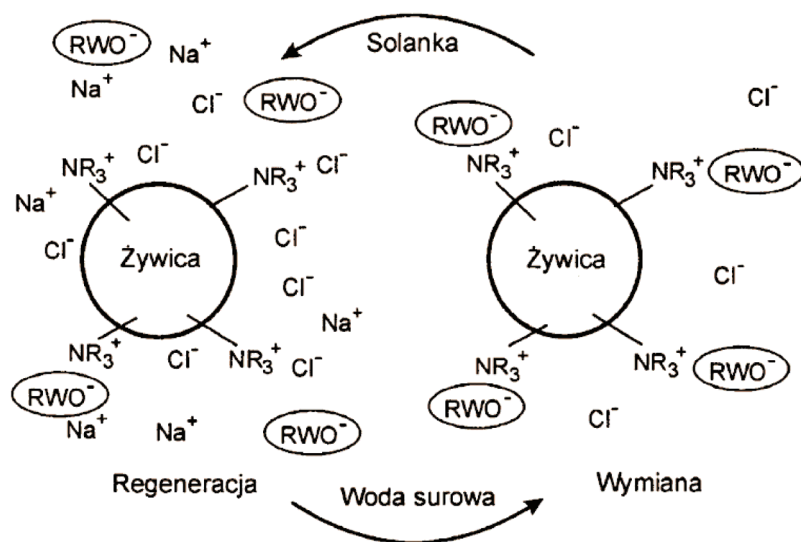
Selekcja materiałów jonowymiennych pod kątem usuwania substancji organicznych z wody nie jest jednak zakończona. Nadal analizowane są zarówno cechy frakcji materii organicznej, jak i samych wymienniczy jonowych pod kątem ich wzajemnego powinowactwa i zapewnienia korzystnych warunków prowadzenia procesu [13, 15, 28, 46]. Cornelissen i wsp. [26] testując 9 różnych żywic anionowymiennych pod kątem usuwania wybranych frakcji NMO, sformułowali opinię o lepszej przydatności adsorbentów o mniejszych ziarnach i/lub o większej zawartości wody, wspierając tym samym tezę Gottlieba [43], który uzasadniał to większą dostępnością „nawodnionych” ziaren dla dużych cząsteczek substancji organicznych. Co więcej, zauważyli, że skuteczność usuwania NMO może być odwrotnie proporcjonalna do zdolności jonowymiennnej [26]. Znacząca zawartość wody w ziarnie żywicy jest powiązana z hydrofilowością jej szkieletu, co preferuje materiały poliakrylowe wobec popularnych struktur polistyrenowych [51]. Bolto i wsp. [13] potwierdzili z kolei tezę Fu i Symonsa [40] o znaczeniu makroporowatości ziaren dla skutecznego usuwania NMO. Częściowo zakwestionowano to w pracy [87], sugerując mniejsze znaczenie porowatości wobec większej roli zdolności pęcznienia, cechującej żywice żelowe. Hu i wsp. [45] zauważyli, że połączenie poliakrylowego szkieletu i makroporowatej struktury stanowi kombinację szczególnie sprzyjającą usuwaniu NMO.

Mimo iż w znacznej mierze udało się opanować proces wiązania NMO w materiale żywic anionowymiennych, kontrolować blokowanie jonitu, a nawet wykorzystać aniony do efektywnego usuwania RWO z wody, to kwestie wyjaśnienia zjawisk z tym związanych trudno uznać za zamknięte. Wciąż pozostaje w tym obszarze nie małe pole dla prac badawczych.

Do czasu opracowania technologii żywic magnetycznych zastosowanie anionitów w usuwaniu substancji organicznych z wód oczyszczanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi nie było częste. W 1999 roku Ødegaard [71] odnotował, że w Norwegii spośród 160 stacji oczyszczania wody zaprojektowanych do usuwania substancji organicznych tylko w 12 wykorzystywano proces wymiany anionowej. Z kolejnej publikacji tego autora wynika, że były to wyłącznie małe instalacje [72]. Rezerwa, z którą nadal podchodzono do stosowania złóż jonowymiennych, miała następujące uzasadnienia:

- poza wyczerpywaniem pojemności jonowymiennej kolumny jonitowe ulegają też kolmatacji zawiesinami i aby temu przeciwdziałać woda poddawana wymianie jonowej musi być wstępnie oczyszczona,
- podczas gdy część kolumn pracuje, inne są wyłączone w celu regeneracji, która trwa istotnie dłużej niż np. płukanie filtrów ze złożem piaskowym, co oznacza konieczność zainstalowania większej liczby (i objętości) kolumn, niż by to wynikało z ich nominalnej wydajności,
- kolumnowa wymiana jonowa jest procesem cyklicznym i w swej naturze porcjowym, przez co trudniejszym do kontrolowania niż proces o charakterze ciągłym i zrównoważonym.

Stosowanie wolnych od wskazanych mankamentów adsorbentów proszkowych również napotykało na przeszkody. Główną stanowiły trudności w ich separacji, w sposób umożliwiający regenerację. W efekcie materiały, które potencjalnie mogły być regenerowane, wykorzystywano jednorazowo. Ceną szybkości działania był ich skrajnie krótki cykl życia.



Rys. 2.1. Schemat działania żywicy anionowymiennej w następujących po sobie cyklach usuwania makroanionów organicznych ( $\text{RWO}^-$ ) z wody surowej oraz regeneracji za pomocą roztworu  $\text{NaCl}$  [64]

Tego aspektu dotyczyła trzecia intencja związana z tworzeniem procesu magnetycznej wymiany anionowej. Możliwość skutecznej separacji, a w konsekwencji regeneracji i powtórnego wykorzystania (rys. 2.1) wprowadza niewątpliwie nową jakość w zastosowaniach adsorbentów proszkowych. Każdy materiał ziarnowy o gęstości większej od gęstości wody podlega stopniowej separacji, jednak przy założeniu stałej gęstości materiału, drobne ziarna opadają wolniej niż ziarna duże [24, 27]. W wypad-

ku adsorbentów proszkowych o średnicach ziaren mierzonych w mikrometrach czas ten jest nieracjonalnie duży. Próby usprawnienia separacji ziaren proszkowych żywic jonowymiennych były podejmowane już wcześniej. W 1953 roku (E.C. Herkenhoff i American Cyanamid Co. [44]) udało się stworzyć żywicę jonowymienną zawierającą magnetyt, co pozwalało na jej odzyskiwanie [41]. W roku 1965 (D. Weiss i Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation – CSIRO, Australia) podjęto próby wykorzystania żywic magnetycznych do odsalania wody. W efekcie tych prac stworzono proces technologiczny o nazwie SIROTHERM® [10] i poczyniono starania w kierunku jego stosowania, których z czasem zaniechano [41]. W Australii zainteresowanie koncepcjami stojącymi za procesem SIROTHERM® powróciło w latach 80. XX wieku za sprawą Bursilla [19], który stwierdził istnienie istotnych zalet usuwania substancji organicznych z wody jeszcze przed jej koagulacją, przy jednoczesnym braku możliwości realizacji tego zadania w oparciu stacjonarne złoża jonitowe, które same wymagają wstępnego oczyszczania wody. Prace w tym kierunku rozpoczęto w 1992 roku. W ich efekcie powstał produkt w postaci drobnoziarnistej, makroporowatej, silnie zasadowej żywicy anionowymiennej o poliakrylowym szkielecie i z domieszką maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), silnie magnetycznego minerału zaliczanego do ferrimagnetyków [11, 29]. Dzięki jego domieszce żywica zyskała zdolność aglomeracji. Obecność maghemitu w strukturze ziarna jest jednak niekiedy kwestionowana [14, 47, 48] (podrozdział 4.3). Pierwszą porcję adsorbentu o satysfakcjonujących właściwościach otrzymano w 1993 roku [85], a następnie poprzez fazy testów laboratoryjnych [68] i badań pilotowych [70] doprowadzono do pierwszych zastosowań i produkcji na skalę przemysłową [85].

Nowy jonit otrzymał nazwę MIEX® (*magnetic ion exchange*) [84], lecz obecnie w celu odróżnienia go od innych produktów należących do grupy MIEX® coraz częściej stosuje się nazwę MIEX®DOC. Prace nad jego tworzeniem, wprowadzeniem do produkcji oraz zastosowaniem, poza CSIRO, prowadzone były również przez koncern chemiczny Orica i South Australian Water Corporation [41]. Pierwsze opisy tego rozwiązania pojawiły się w publikacjach w drugiej połowie lat 90. ubiegłego wieku [18, 65, 67], a patent został zatwierdzony w 2001 roku [8]. Materiał okazał się na tyle wartościowy, że w wielu laboratoriach rozpoczęto prace nad innymi adsorbentami zdolnymi do aglomeracji z wykorzystaniem sił oddziaływania magnetycznego. Z jednej strony dotyczyło to znanych odmian adsorbentów, którym brak zdolności aglomeracji utrudniał wykorzystanie w praktyce, z drugiej zaś inspirowało do tworzenia całkowicie nowych materiałów wyposażonych we właściwości magnetyczne

Philippova i wsp. [73] dokonali przeglądu metod otrzymywania mikrosfer magnetycznych oraz kierunków ich rozwoju, wprowadzając też pierwsze elementy systematyki tych materiałów. Wskazując na obecne i potencjalne zastosowania nie wymieniono bezpośrednio technologii środowiskowych, lecz zwrócono uwagę na inne możliwości, jak szeroko rozumiane medycyna i farmacja, analityka chemiczna [101], konstrukcje pamięci magnetycznych, przemysł naftowy. Ostatnie doniesienia poka-

zują ważne pole wykorzystania cech magnetycznych w specjalistycznych adsorbentach stosowanych w technikach ekstrakcji do fazy stałej (SPE) [3, 21, 60, 101, 104]. Publikacja [73] wskazuje, że w obszarze zastosowań innych niż technologia wody, ziarniste materiały magnetyczne nie są nowością, a sfera związana z technologiami środowiskowymi z pewnością nie będzie głównym polem ich wykorzystania. Również inne prace przeglądowe pokazują, że tworzenie i testowanie magnetycznych adsorbentów proszkowych stanowią obecnie intensywnie eksploatowany obszar badań [2, 83].

Proste powielanie cech żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, które można było obserwować w pierwszych latach XXI wieku [55], nie jest już obecnie wystarczające. Twórcy nowych materiałów poszukują ich dodatkowych funkcji lub większej specjalizacji. Wiele z nich powstało w laboratoriach Nanjing University [78–81, 95, 105, 107, 108]. Żywica NDMP (Nanda Magnetic Polymer), którą weryfikowano w licznych badaniach [58, 59, 78, 80, 92, 94], a niedawno również opatentowano [57], odpowiada na potrzeby maksymalizacji wartości zdolności jonowymiennej. Inne propozycje [23, 93] materializują dążenia do zachowania właściwości jonowymiennych przy rozbudowanej strukturze wewnętrznej, budującej zwiększoną powierzchnię właściwą adsorbentu. Wykorzystanie takich materiałów [23, 93] może stanowić alternatywę wobec jednoczesnego stosowania wymiany anionowej i adsorpcji fizycznej w celu usuwania zarówno naturalnych, jak i syntetycznych substancji organicznych o niejonowym charakterze. Znane są też koncepcje zmierzające do rezygnacji z właściwości jonowymiennych celem dalszego rozwijania powierzchni właściwej magnetycznych adsorbentów polimerowych. Przykładem może być materiał o roboczej nazwie Q150 [106], którego dodatkowym wyróżnikiem są skrajnie małe rozmiary granul (zakres średnic: 10–30  $\mu\text{m}$ ), około dziesięciokrotnie mniejsze niż w wypadku żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC.

Zdolność do magnetycznej separacji ziaren adsorbentów proszkowych udało się osiągnąć również w połączeniu z pylistym węglem aktywnym (PWA) [30, 35, 63, 99] oraz innymi materiałami pochodzenia naturalnego, jak haloizyt i chitozan [61, 89].

Duże nadzieje na dalszy rozwój adsorbentów magnetycznych można wiązać z technologią nanocząstek [2]. Stosowanie w procesach oczyszczania wody cząstek adsorbentów o rozmiarach nanometrycznych w jeszcze większym stopniu niż wypadku granul o średnicach mierzonych w mikrometrach będzie uzależnione od skuteczności metod ich separacji. Cząstki magnetyczne wydają się wprost stworzone do takich zastosowań [103]. Nanokompozyty magnetyczne [88] są obecnie najlepszym przykładem realizacji idei minimalizacji rozmiarów ziaren adsorbentu. Cechuje je duża pojemność adsorpcyjna oraz szybkość działania, ale kluczowym warunkiem ich wykorzystania w oczyszczaniu wody jest zapewnienie bezpieczeństwa ich stosowania [2], w tym poprzez stworzenie barier przed ich przenikaniem do systemu wodociągowego. W tym kontekście magnetyczne cząstki tlenków żelaza są uznawane za względnie bezpieczne [52].

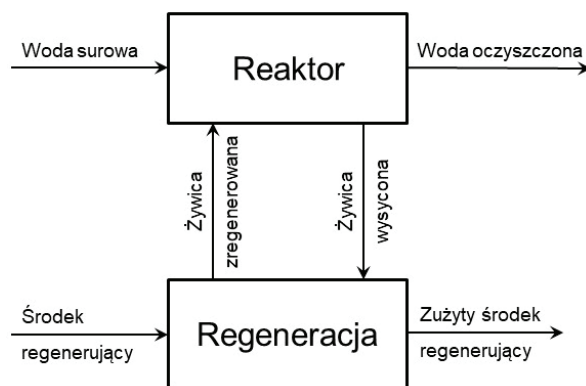
Dostęp do szerokiej gamy proszkowych adsorbentów magnetycznych o zróżnicowanych właściwościach może istotnie zmienić podejście do wykorzystania procesów adsorpcji w oczyszczaniu wody, na przykład przemieszczając je ku początkowi układów technologicznych lub stopniując stosowanie procesów adsorpcji o różnym charakterze. Z jednej strony dają one do ręki narzędzia wielofunkcyjne, z drugiej specjalistyczne, celowane w rozwiązanie konkretnego problemu technologicznego. Jako materiały mobilne, a zarazem ulegające separacji, są idealnym środkiem do współtworzenia nowoczesnych układów hybrydowych z innymi technikami oczyszczania wody [50, 76].

Pomimo niezmiernego bogactwa wytwarzanych w laboratoriach odmian magnetycznych adsorbentów proszkowych ich realna dostępność jest bardzo ograniczona. Poza anionowymienną żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC (pierwotna nazwa MIEX<sup>®</sup>), komercyjnie dostępny jest także jej słabo kwasowy odpowiednik kationowymienny (MIEX<sup>®</sup>Plus) oraz kolejny model silnie zasadowego anionitu MIEX<sup>®</sup>Gold [42] o lepiej rozwiniętej powierzchni. Wszystkie pochodzą od tego samego dostawcy.

Sam materiał adsorbentu nie tworzy jeszcze procesu technologicznego. Jednak stworzenie możliwości aglomeracji drobnych ziaren dało podstawy dla nowych rozwiązań technologicznych, których nie miały ani tradycyjne żywice umieszczane w reaktorach kolumnowych, ani żywice proszkowe pozbawione zdolności aglomeracji. Wypracowanie procesu o charakterze ciągłym (pozbawionym cykliczności) i zrównoważonym stanowiło czwartą ideę towarzyszącą budowie procesu wymiany anionowej na proszkowych żywicach magnetycznych. Pomysły z tym związane pojawiały się już wcześniej. Przykładem może być proces Powdex<sup>®</sup> (*powdered ion exchange*) oraz jego kolejne odmiany [102]. Jego pierwotna koncepcja była opatentowana przez Levendusky'ego w 1966 roku [56, 102]. W rozwiązaniach tych separacja odbywała się na przegrodzie, a proces miał poza wymianą jonową również charakter filtracji w cienkiej warstwie. Ciągłość procesu nie była pełna, ponieważ reaktory wymagały przerw na płukanie. Nie prowadzono też regeneracji, co w głównych zastosowaniach związanych z branżą energetyki jądrowej miało swoje uzasadnienie związane z unikaniem wytwarzania ciekłych odpadów radioaktywnych [102].

Realna ciągłość procesu jest równoznaczna z brakiem regularnych przerw w pracy reaktorów związanych z przywracaniem pierwotnej zdolności usuwania zanieczyszczeń, a także z nieprzerwanym dopływem wody zasilającej oraz odpływem wody oczyszczonej. Ciągłość przepływu wody przez reaktor oznacza konieczność ciągłej wymiany (odświeżania) adsorbentu. Dla zachowania równowagi reakcji wymiany jonów odświeżanie żywicy musi być proporcjonalne do strumienia objętości oczyszczanej wody (oczywiście przy założeniu stałości charakterystyki jakościowej wody). Takie warunki mogą być spełnione w wypadku adsorbentów, które można transportować hydraulicznie. Do takich materiałów można zaliczyć m.in. adsorbenty proszkowe. Jeśli dodatkowo istnieje możliwość ich separacji i regeneracji, to powstaje układ pozwalający na ciągłą wymianę adsorbentu wysyczonego na zregenerowany, bazujący

na tej samej porcji materiału adsorpcyjnego znajdującej się w obiegu i bez konieczności znaczących uzupełnień (rys. 2.2). Takie założenia stały też u podstaw budowy pierwszych reaktorów procesu magnetycznej wymiany anionowej. Schemat ideowy reaktora dwustopniowego (z wydzieloną komorą reakcji i osadnikiem), który był chronologicznie pierwszą konstrukcją zastosowaną w praktycznej realizacji procesu pokazano na rysunku 6.1 w podrozdziale 6.1.



Rys. 2.2. Ogólny schemat działania ciągłego procesu magnetycznej wymiany anionowej

Odejście od cykliczności procesów technologicznych, w szczególności opartych na wiązaniu składników wody poprzez adsorpcję, ma zarówno pozytywne (punkty 1–4), jak i negatywne (punkt 5) aspekty przedstawione niżej:

1. brak potrzeby wyłączania reaktorów zmniejsza ich niezbędną liczbę i stabilizuje wartości obciążeń, którym są poddawane,
2. stabilne wartości strumienia objętości oczyszczanej wody eliminują lub ograniczają potrzebę instalowania zbiorników wyrównawczych; konsekwencją tego jest także znaczne uproszczenie działania systemów sterowania procesem technologicznym,
3. jakość oczyszczanej wody jest względnie stabilna,
4. pojawia się możliwość regulacji wartości strumienia regeneracji w stosunku do objętości oczyszczanej wody, w efekcie czego proces zyskuje na elastyczności, czyli zdolności dostosowywania do zmian charakterystyki oczyszczanej wody, oczekiwań związanych z jakością wody oczyszczanej, itp.; kwestia elastyczności technologicznej procesu znalazła się też u podstaw tej pracy, z uwagi na możliwości adaptacyjne, które metoda stwarza nie tylko na etapie projektowania, ale również eksploatacji,
5. adsorbent nie wykorzystuje w pełni swojej pojemności i jest kierowany do regeneracji w stanie częściowego wysycenia, co można częściowo zniwelować wykorzystując specjalne rozwiązania w konstrukcji reaktorów (podrozdział 6.2).

Rozwiązania ciągłego procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej z okresową (nieciągłą) regeneracją zostały opatentowane w 2003 roku [69]. Koncepcję procesu magnetycznej wymiany anionowej oparto na wiedzy i wieloletnich doświadczeniach, których próbę streszczenia przedstawiono powyżej. Systematyczna selekcja możliwych rozwiązań doprowadziła do stworzenia metody wspartej na czterech filarach:

1. w charakterze adsorbentu wybrano makroporowatą, silnie zasadową żywicę anionowymienną o poliakrylowym szkielecie, dzięki czemu stworzono optymalne, z punktu widzenia współczesnej wiedzy, warunki dla odwracalnego usuwania anionowej frakcji NMO,
2. zastosowano materiał o drobnych ziarnach, który zapewnił dużą szybkość wymiany jonów,
3. wprowadzono do struktury ziarna czynnik magnetyczny, dzięki czemu zintensyfikowano aglomerację i separację ziaren, przez co złamano jedną z głównych barier w rozwoju technologii adsorbentów proszkowych,
4. zaproponowano konstrukcje reaktorów pozwalające na prowadzenie procesu w sposób ciągły, bez koniecznych w innych rozwiązaniach przerw technologicznych związanych z regeneracją jonitu; konstrukcje te pozwoliły również na wyeliminowanie zmian jakości wody oczyszczonej, typowych dla cykliczności pracy złoż jonitowych.

W praktyce technologicznej trudno jednak o rozwiązania idealne. Nawet bardzo wydajna aglomeracja nie zapewnia pełnego odzysku adsorbentu, przez co jego cykl życia jest skracany. Komponent magnetyczny działa nie tylko na etapie separacji żywicy, gdzie efekt aglomeracji jest pożądanym, ale również w fazie reakcji, gdzie jest zbędny. Nieustanne łączenie sprawia, że ziarna żywicy nie występują samodzielnie lecz w formie skupisk, których rozmiar jest większy od średnicy ziarna. Tylko w pewnym zakresie przeciwdziała temu intensywne mieszanie zawartości reaktora. Piątym pomysłem na usprawnienie procesu mogłoby być stworzenie materiału, w którym właściwości aglomeracyjne można by w stosownych fazach procesu uaktywniać lub dezaktywować. Nie jest to niemożliwe.

Rozwój nanotechnologii pokazuje z kolei, że żywice proszkowe nie stanowią technologicznej granicy w rozwoju adsorbentów o drobnych ziarnach. O ile czas uzyskania równowagi adsorpcji przy wykorzystaniu proszkowych adsorbentów polimerowych jest mierzony w minutach, to w wypadku nanosorbentów o otwartej nieusieciowanej strukturze, bardziej stosowną jednostką miary czasu reakcji staje się sekunda [49]. Nanosorbenty stwarzają też możliwości osiągnięcia kilkakrotnie większej pojemności adsorpcyjnej [49]. Oznacza to, że nadal istnieje perspektywa dalszego zmniejszania objętości reaktorów, w których prowadzona jest adsorpcja NMO.

Wskazując na możliwości rozwojowe adsorbentów magnetycznych warto pamiętać, że laboratoria instytucji badawczych generują dużą liczbę takich materiałów,



z których tylko nieliczne wejdą do produkcji i znajdą zastosowanie przemysłowe. Aby tak się stało muszą przejść długą drogę komercjalizacji, która obejmuje m.in.:

- stworzenie procedur syntezy materiału, które będą możliwe do zastosowania w skali przemysłowej,
- uzyskanie powtarzalności parametrów jakościowych produktu,
- rozwinięcie produkcji na skalę przemysłową,
- racjonalizację kosztów produkcji,
- uzyskanie niezbędnych certyfikatów jakości, zwłaszcza tych dopuszczających produkt do kontaktu z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi,
- budowę reaktorów i przeprowadzenie badań demonstracyjnych,
- wypromowanie produktu.

Od sformułowania idei procesu wymiany anionowej na proszkowych żywicach magnetycznych, na początku lat 80. XX wieku, do pierwszych zastosowań procesu minęło blisko 20 lat. Z perspektywy czasu można stwierdzić, że sukces prac laboratoryjnych znajdował się bliżej początku niż końca tej drogi.

## 2.2. Pierwsze zastosowania

Pierwszego pełnego wdrożenia procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej dokonano w stacji oczyszczania wody Mt Pleasant pozostającej w zarządzie South Australian Water Corporation [85]. Przedsiębiorstwo od lat borykało się z nadmierną zawartością trójhalometanów (THM), sięgającą  $250 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  (w tym około  $100 \mu\text{g}/\text{dm}^3$  chloroformu) i będącą efektem dużych stężeń NMO ( $10\text{--}20 \text{gC}/\text{m}^3$ ) w eksploatowanych ujęciach wody [19, 85]. Ponadto w wodzie pochodzącej z rzeki Murray pojawiały się też silnie zapachowe metabolity glonów 2-metyloizoborneol (MIB) oraz geosmina [33]. Z tych względów badano wiele rozwiązań technologicznych pozwalających na ograniczenie wpływu związków organicznych na jakość wody oczyszczonej, co stanowiło znakomite pole doświadczeń dla nowych technologii. Poza próbami usprawnienia koagulacji, prowadzono testy z technikami membranowymi, destrukcją NMO za pomocą promieniowania ultrafioletowego i ozonu, adsorpcją na węglu aktywnym i żywicach syntetycznych oraz inne [85]. W sierpniu 2001 roku uruchomiono tu pierwszą na świecie techniczną instalację procesu magnetycznej wymiany anionowej, która miała zarówno charakter badawczy, jak i użytkowy [31, 32]. Łączna wydajność zakładu oczyszczania wody ( $2500 \text{m}^3/\text{d}$ ) została podzielona na dwa ciągi oczyszczania (po  $1250 \text{m}^3/\text{d}$ ), związane z oczyszczaniem konwencjonalnym (koagulacja – sedymentacja – filtracja – dezynfekcja) oraz wykorzystującym innowacyjne wówczas rozwiązania z zanurzonymi membranami mikrofiltracyjnymi o przepływie krzyżowym. W obu ciągach zainstalowano dwustopniowe reaktory z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC. Dzięki dodatkowym instalacjom pilotowym

badano też wiele innych konfiguracji procesowych [32]. Po dwóch latach testów wyodrębniono dwa wyróżniające się warianty: MIEX<sup>®</sup> – koagulacja oraz MIEX<sup>®</sup> – mikrofiltracja [32]. Oba wyraźnie górowały nad pozostałymi rozwiązaniami skuteczniejszym usuwaniem RWO. Stwierdzono, że dzięki wymianie anionowej możliwe było usuwanie NMO w szerszym zakresie mas cząsteczkowych [6, 32], a sekwencja procesów MIEX<sup>®</sup> – koagulacja wykazała się stabilnością działania w długim czasie i w warunkach ekstremalnych epizodów pogodowych związanych z suszą i powodzią [14, 17]. Trwała skuteczność tej konfiguracji procesowej potwierdzono również obserwując stabilne w czasie zmniejszenie zapotrzebowania środka dezynfekcyjnego oraz zawartości THM (średnio do 72  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ , zawsze poniżej 90  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [66].

Potrzeba kontroli zawartości związków organicznych w oczyszczanej wodzie kojarzona jest przede wszystkim ze źródłami wody powierzchniowej. Jednak problemy z nimi związane dotyczą również wód podziemnych. Pod tym kątem przystąpiono do modernizacji zakładu oczyszczania wody w Wanneroo (Perth, Australia). Inwestycję polegającą na rozbudowie istniejącego układu oczyszczania o proces wymiany anionowej ukończono w październiku 2001 roku [85], jako drugą w kolejności i do dziś jedną z największych na świecie. Zakład oczyszczania wody w Wanneroo to główne źródło zaopatrzenia w wodę miasta liczącego około 2 mln mieszkańców [1]. Zakład ma wydajność 225 000  $\text{m}^3/\text{d}$  [20, 54], a zbudowane reaktory procesu magnetycznej wymiany anionowej pozwalały na przyjęcie połowy z tego strumienia wody [54, 96]. Ujmowana woda podziemna zawiera NMO w ilości 10–15  $\text{gC}/\text{m}^3$  [20], a według [54] w okresach intensyfikacji ujmowania nawet do 18  $\text{gC}/\text{m}^3$ . Zestawienie wielkości instalacji i poziomu zanieczyszczenia organicznego wody dobrze ilustruje skalę problemu, który wymagał rozwiązania. Konwencjonalne techniki oczyszczania wody podziemnej (napowietrzanie – koagulacja – sedymentacja – filtracja przez złożę dwuwarstwowe) pozwalały na zmniejszenie zawartości RWO w wodzie oczyszczonej do 5  $\text{gC}/\text{m}^3$  [54], co i tak było dobrym osiągnięciem. Dużym problemem było też okresowe pojawianie się w sieci dystrybucyjnej dwusiarczku dimetylu, który jest wyczuwalny w postaci intensywnego zapachu bagiennego [54, 85]. Substancja powstawała w przewodach wodociągowych w wyniku aktywności mikroorganizmów obecnych w systemie, a jej prekursorami okazały się zawarte w oczyszczonej wodzie substancje organiczne oraz niektóre związki siarki [20, 54, 85]. Decyzję o rozbudowie układu oczyszczania o dwustopniowe reaktory z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC podjęto po serii badań prowadzonych od 1997 roku [20, 85]. Większość testów wykonano w oparciu o specjalnie w tym celu zbudowaną instalację pilotową, relatywnie dużą, bo o wydajności 1000  $\text{m}^3/\text{d}$  [20]. Proces wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym usytuowano bezpośrednio po procesie napowietrzania [20, 54]. Dzięki włączeniu procesu do układu oczyszczania wody zwiększono usuwanie RWO do wartości powyżej 75%, siarkowych substratów dwusiarczku dimetylu do ponad 90%, a  $\Sigma\text{THM}$  do 85% (uzyskano stabilne wartości poniżej 100  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) [20]. O 70% zmniejszono dawkę koagulantu [20], a zapotrzebowanie chloru wykorzystywanego do dezynfekcji o ponad 50% [85].

Badania prowadzone w Mt Pleasant i Wanneroo były pierwszymi testami procesu prowadzonymi na dużą skalę, które zakończono wdrożeniem. Ilustrują odmienne źródła wody oraz bardzo różniące się skale wielkości instalacji, w których zastosowano nową metodę. Realizacja tych przedsięwzięć wiązała się z nieporównanie większym ryzykiem, niż to miało miejsce później i obecnie. Do dziś stanowią one odniesienie dla kolejnych prac badawczych i wdrożeń.

Do chwili obecnej w świecie zbudowano ponad 60 instalacji procesu magnetycznej wymiany anionowej [42]. Najwięcej z nich działa w Stanach Zjednoczonych. Wiele powstało i powstaje w Chinach. W Europie szersze znaczenie technologia zyskała tylko w Wielkiej Brytanii. Odosobnione przypadki wdrożenia procesu spotyka się w Belgii, Holandii i Francji. Polskie doświadczenia ograniczają się do badań pilotowych [64, 97].

## Literatura do rozdziału 2

- [1] 3218.0 – Regional Population Growth, Australia, 2013-14 (31.03.2015) (<http://www.abs.gov.au/AUSSTATS/abs@.nsf/ProductsbyCatalogue/797F86DBD192B8F8CA2568A9001393CD?OpenDocument>), [dostęp w dniu: 30.12.2015].
- [2] AMBASHTAA R.D., SILLANPÄÄ M., *Water purification using magnetic assistance: A review*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 180, No. 1–3, 38–49.
- [3] ANDRADE-EIROA A., CANLE M., LEROY-CANCELLIERI V., CERDA V., *Solid phase extraction of organic compounds: A critical review (Part I)*, Trends in Analytical Chemistry, 2016, Vol. 80, 641–654.
- [4] ARCHER A.D., SINGER P.C., *Effect of SUVA and enhanced coagulation on removal of TOX precursors*, Journal AWWA, 2006, Vol. 98, No. 8, 97–107.
- [5] ARCHER A.D., SINGER P.C., *SUVA and NOM coagulation using the ICR database*, Journal AWWA, 2006, Vol. 98, No. 7, 110–123.
- [6] ASLAM Z., DIXON M., CHOW C.W.K., MORRAN J., DRIKAS M., VAN LEEUWEN J.A., *Chemometric approaches to data assessment for a long-term case study of MIEIX pretreatment performance*, Desalination and Water Treatment, 2013, Vol. 51, No. 16–18, 3639–3649.
- [7] BAKER B., DAVIES V.R., YARNELL P.A., *Use of acrylic strong base anion resins in treatment of organic bearing waters*, [w:] 38<sup>th</sup> Annual International Water Conference, Pittsburgh 1977.
- [8] BALLARD M.J., ELDRIDGE R.J., BATES J.S., *Polymer beads and method for preparation thereof*, Patent US 6,171,489 B1, 2001.
- [9] BAZRI M.M., BARBEAU B., MOHSENI M., *Evaluation of weak and strong basic anion exchange resins for NOM removal*, Journal of Environmental Engineering, 2016, Vol. 142, No. 10, 04016044-(1–8).
- [10] BECKETT R., *Surface and Colloid Chemistry in Natural Waters and Water Treatment*, Springer Science & Business Media, Melbourne 2013.
- [11] BLASCHKE Z., BROŻEK M., MOKRZYCKI E., OCIEPA Z., TUMIDAJSKI T., *Górnictwo. Część V. Zarys technologii i procesów przerobczych*, Skrypty uczelniane AGH, nr 931, Kraków 1981.
- [12] BOENING P.H., BECKMANN D.D., SNOEYINK V.L., *Activated carbon versus resin adsorption of humic substances*, Journal AWWA, 1980, Vol. 72, No. 1, 54–59.
- [13] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., LINGE K., *Removal of natural organic matter by ion exchange*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 20, 5057–5065.

- [14] BOYER T.H., *Removal of dissolved organic matter by magnetic ion exchange resin*, Water Pollution: Current Pollution Reports, 2015, Vol. 1, No. 3, 142–154.
- [15] BOYER T.H., SINGER P.C., *Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange*, Environmental Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 2, 608–613.
- [16] BRATTEBØ H., ØDEGAARD H., HALLE O., *Ion exchange for the removal of humic acids in water treatment*, Water Research, 1987, Vol. 21, No. 9, 1045–1052.
- [17] BRAUN K., FABRIS R., MORRAN J., LIONEL H., DRIKAS M., *Drought to flood: a comparative assessment of four parallel surface water treatments during the 2010–2012 inflows to the Murray – Darling Basin, South Australia*, Science of The Total Environment, 2014, Vol. 488–489, 36–45.
- [18] BURSILL D., NGUYEN H., DRIKAS M., MORRAN J., *Innovative magnetic resin based process for water treatment*, [w:] Proceedings AWWA S.A. Regional Conference, Adelaide 1996.
- [19] BURSILL D.B., HINE P.T., MORRAN J.Y., *The effect of natural organics on water treatment processes*, [w:] Proceedings of the Australian Water & Wastewater Association, 11<sup>th</sup> Federal Convention, 1985.
- [20] CADEE K., O'LEARY B., SMITH P., SLUNJSKI M., BOURKE M., *World's first magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) water treatment plant to be installed in Western Australia*, [w:] AWWA Annual Conference, Denver, Colorado, 2000.
- [21] CHEN L., WANG T., TONG J., *Application of derivatized magnetic materials to the separation and the preconcentration of pollutants in water samples*, Trends in Analytical Chemistry, 2011, Vol. 30, No. 7, 1095–1108.
- [22] CHEN P.H., *Removing aquatic organic substances by anion-exchange resin and activated carbon*, Environment International, 1999, Vol. 25, No. 5, 655–662.
- [23] CHEN W., LIU Y., LIU C., *Preparation and use of magnetic poly(glycidyl methacrylate) resin in drinking water treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, Vol. 130, No. 1, 106–112.
- [24] CLIFFORD D., SORG T.J., GHURYE G.L., *Ion exchange and adsorption of inorganic contaminants*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6<sup>th</sup> Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [25] COOGAN G.J., *Color removal from surface waters by use of resins – development report*, Journal of the New England Water Works Association, 1968, Vol. 82, No. 1, 1–4.
- [26] CORNELISSEN E.R., MOREAU N., SIEGERS W.G., ABRAHAMSE A.J., RIETVELD L.C., GREFFE A., DIGNUM M., AMY G., WESSELS L.P., *Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 1–2, 413–423.
- [27] CRITTENDEN J.C., TRUSSEL R.R., HAND D.W., HOWE K.J., TCHOBANOGLOUS G., *Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [28] CROUE J.P., VIOLLEAU D., BODAIRE C., LEGUBE B., *Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 207–214.
- [29] DELTAW A.A., JAWROSKI B.N., *Elektryczność i magnetyzm*, PWN, Warszawa 1970.
- [30] DO M.H., PHAN N.H., NGUYEN T.D., PHAM T.T.S., NGUYEN V.K., VU T.T.T., NGUYEN T.K.P., *Activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide*, Chemosphere, 2011, Vol. 85, No. 8, 1269–1276.
- [31] DRIKAS M., CHOW C.W.K. COOK D., *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*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2003, Vol. 52, No. 7, 474–487.
- [32] DRIKAS M., DIXON M., MORRAN J., *Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 4, 1539–1548.
- [33] DRIKAS M., DIXON M., MORRAN J., *Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment*, Water Research, 2009, Vol. 43, No. 20, 5151–5159.

- [34] EDZWALD J.K., TOBIASON J.E., *Chemical principles, source water composition, and watershed protection*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6<sup>th</sup> Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [35] FATEHI H.M., SHAYEGAN J., ZABIHI M., GOODARZANIA I., *Functionalized magnetic nanoparticles supported on activated carbon for adsorption of Pb(II) and Cr(VI) ions from saline solutions*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, Vol. 5, No. 2, 1754–1762.
- [36] FETTIG J., *Modelling the uptake of natural organic matter (NOM) by different granular sorbent media*, *Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA*, 2005, Vol. 54, No. 2, 83–93.
- [37] FETTIG J., *Removal of humic substances by adsorption/ion exchange*, *Water Science and Technology*, 1999, Vol. 40, No. 9, 173–182.
- [38] FRISCH N.W., KUNIN R., *Kinetics of mixed-bed deionization: I*, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 1960, Vol. 6, No. 4, 640–647.
- [39] FRISCH N.W., KUNIN R., *Long term operating characteristics of anion exchange resins*, *Industrial and Engineering Chemistry*, 1957, Vol. 49, No. 9, 1365–1372.
- [40] FU P.L.-K., SYMONS M., *Removing aquatic organic substances by anion exchange resins*, *Journal AWWA*, 1990, Vol. 82, No. 10, 70–77.
- [41] GARTNER S., CSIROpedia, (<http://www.csiropedia.csiro.au/pages/viewpage.action?pageId=426149>) [dostęp: 11.12.2015].
- [42] GIBSON A., GOLUBOVIC S., *MIEX Gold resin: Demonstration at Aireys Inlet*, *Water: Journal of Australian Water Association*, 2015, Vol. 42, No. 2, 50–52.
- [43] GOTTLIEB M., *The reversible removal of naturally occurring organics using resins regenerated with sodium chloride*, *Ultrapure Water*, 1996, Vol. 14, No. 8, 53–58.
- [44] HERKENHOFF E.C., *Ion exchange process with magnetic ion exchange resins*. Patent US 2,642,514 A, 16.06.1953.
- [45] HU Y., FOSTER J., BOYER T.H., *Selectivity of bicarbonate-form anion exchange for drinking water contaminants: Influence of resin properties*, *Separation and Purification Technology*, 2016, Vol. 163, 128–139.
- [46] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J.P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water*, *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 9, 1699–1708.
- [47] INDARAWIS K., BOYER T.H., *Alkaline earth metal cation exchange: effect of mobile counterion and dissolved organic matter*, *Environmental Science and Technology*, 2012, Vol. 46, No. 8, 4591–4598.
- [48] JHA A.K., BOSE A., DOWNEY J.P., *Removal of As(V) and Cr(Vi) ions from aqueous solution using a continuous, hybrid field-gradient magnetic separation device*, *Separation Science and Technology*, 2006, Vol. 41, No. 15, 3297–3312.
- [49] JOHNSON B.R., ELDRED T.B., NGUYEN A.T., PAYNE W.M., SCHMIDT E.E., ALANSARI A.Y., AMBURGEY J.Y., POLER J.C., *High-capacity and rapid removal of refractory NOM using nanoscale anion exchange resin*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, Vol. 8, No. 28, 18540–18549.
- [50] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*, 2010, tom 33, nr 3, 27–32.
- [51] KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, *Ochrona Środowiska*, 2013, tom 31, nr 1, 11–18.
- [52] KARLSSON H.L., GUSTAFSSON J., CRONHOLM P., MÖLLER L., *Size-dependent toxicity of metal oxide particles – a comparison between nano- and micrometer size*, *Toxicology Letters*, 2009, Vol. 188, No. 2, 112–118.
- [53] KÖRDEL W., DASSENAKIS M., LINTELMANN J., PADBERG, S. *The importance of natural organic material for environmental processes in waters and soils (technical report)*, *Pure and Applied Chemistry*, 1997, Vol. 69, No. 7, 1571–1600.

- [54] LANGE R., TATTERSALL J., BOTICA C., SMITH P., *Design and construction of the world's first large scale MIEX<sup>®</sup> water treatment plant*, [w:] 19<sup>th</sup> Federal AU Water Association Convention, Canberra, Australia, 2001.
- [55] LEE Y., RHO J., JUNG B., *Preparation of magnetic ion-exchange resins by the suspension polymerization of styrene with magnetite*, Journal of Applied Polymer Science, 2003, Vol. 89, No. 8, 2058–2067.
- [56] LEVENDUSKY J.A., *Process for purifying liquid and particulate ion exchange material used thereof*. Patent US 3,250,702, 1966.
- [57] LI A., SHUANG C., CHAO L., FUQIANG L., WANG J., ZHOU Q., XUE Y., ZHOU Y., ZHANG M., YANG W., ZHU Z., *Magnetic, acrylic strongly basic anion exchange microsphere resin and the manufacturing method thereof*, Patent US 9,183,972 B2, 10.11.2015.
- [58] LI Q., WANG B., LI W., WANG C., ZHOU Q., SHUANG C., LI A., *Performance evaluation of magnetic anion exchange resin removing fluoride*, Journal Chemical Technology and Biotechnology, 2016, Vol. 91, No. 6, 1747–1754.
- [59] LI W.T., XU Z.X., SHUANG C.D., ZHOU Q., LI H.B., LI A.M., *Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile effluents by NDMP anion exchange process: efficiency and mechanism*, Environmental Science and Pollution Research, 2016, Vol. 23, No. 6, 5635–5643.
- [60] LI X.-S., ZHU G.-T., LUO Y.-B., YUAN B.-F., FENG Y.-Q., *Synthesis and applications of functionalized magnetic materials in sample preparation*, Trends in Analytical Chemistry, 2013, Vol. 45, 233–247.
- [61] MA W., DAI J., DAI X., DA Z., YAN Y., *Preparation and characterization of chitosan/halloysite magnetic microspheres and their application for removal of tetracycline from an aqueous solution*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, No. 9, 4162–4173.
- [62] MCGARVEY F.X., REENTS C., *Get rid of fouling in ion exchangers*, Chemical Engineer, 1954, Vol. 61, No. 9, 205–208.
- [63] MILLER J.D., MUNOZ G.A., DUYVESTSEYN S., *Magnetic activated carbon particles for adsorption of solutes from solution*, Patent US 8,097,185 B2, 2012.
- [64] MOŁCZAN M., BŁYK A., SLUNJSKI M., SICIŃSKI T., STRÓŻ J., *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, tom 27, nr 4, 19–26.
- [65] MORRAN J., BURSILL D., DRIKAS M., NGUYEN H., *A new technique for the removal of natural organic matter*, [w:] Water TECH Proceedings, Sydney 1996.
- [66] MORRAN J., DIXON M., DRIKAS M., *Update on Mt Pleasant WTP incorporating the MIEX<sup>®</sup>DOC process and how it compares with a plant operating in enhanced coagulation mode*, [w:] Enviro '06 Conference & Exhibit, Melbourne, Australia, 2006.
- [67] NGUYEN H., SLUNJSKI M., BOURKE M., DRIKAS M., *DOC removal by MIEX process: scaling-up and other developmental issues*, [w:] 17<sup>th</sup> Federal AWWA Convention, Melbourne 1997.
- [68] NGUYEN H.V., BURSILL D.B., DRIKAS M., MORRAN J.Y., PEARCE V.L., *THMs and drinking water – a new process for precursor removal*, [w:] Proceedings of EnviroMal'94 Conference, 19–21 October, Kuala Lumpur, Malaysia, 1994.
- [69] NGUYEN H.V., BURSILL D.B., MORRAN J.Y., DRIKAS M., PEARCE V.L., *Water treatment process*, Patent US 6,669,849 B1, 2003.
- [70] NGUYEN H.V., SLUNJSKI M., BOURKE M.F., DRIKAS M., *DOC removal by MIEX process – scaling up and other development issues*, [w:] Proceedings of 17<sup>th</sup> Federal AWWA Convention, 16–21 March, Melbourne, Australia, 1997.
- [71] ØDEGAARD H., EIKEBROKK B., STORHAUG R., *Processes for the removal of humic substances from water – an overview based on Norwegian experiences*, Water Science & Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 37–46.
- [72] ØDEGAARD H., ØSTERHUS S., MELIN E., *NOM removal technologies – Norwegian experiences*, Drinking Water Engineering and Science, 2010, Vol. 3, No. 1, 1–9.

- [73] PHILIPPOVA O., BARABANOVA A., MOLCHANOV V., KOHOKHLOV A., *Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications*, European Polymer Journal, 2011, Vol. 47, No. 7, 542–559.
- [74] PÜRSCHEL M., *Uptake of natural organic matter (NOM) fractions by anion exchangers in demineralisation and drinking water plants*, PhD Dissertation, Dresden 2014.
- [75] PÜRSCHEL M., WORCH E. ENDER V., *Uptake of NOM fractions by anion-exchange resins in demineralization plants*, Desalination and Water Treatment, 2014, Vol. 52, No. 16–18, 2987–2995.
- [76] RAJCA M., *Usuwanie zanieczyszczeń z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC połączonym z ultrafiltracją w reaktorze membranowym z zanurzonym modulem kapilarnym*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 35, nr 4, 39–42.
- [77] RECKHOW D.A., SINGER P.C., MALCOLM R.L., *Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations*, Environmental Science and Technology, 1990, Vol. 24, No. 11, 1655–1664.
- [78] SHUANG C., PAN F., ZHOU Q., LI A., LI P., *Magnetic polyacrylic anion exchange resin: preparation, characterization and adsorption behavior of humic acid*, Industrial and Engineering Chemical Research, 2012, Vol. 51, No. 11, 4380–4387.
- [79] SHUANG C., WANG M., ZHOU Q., ZHANG M., ZHOU Y., *Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 14, 4417–4426.
- [80] SHUANG C., WANG M., ZHOU Q., ZHOU W., LI A., *Enhanced adsorption and antifouling performance of anion-exchange resin by the effect of incorporated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for removing humic acid*, Water Research, 2013, Vol. 47, No. 16, 6406–6414.
- [81] SHUANG C.D., YANG F., PAN F., ZHOU Q., YANG W.B., LI A.M., *Preparation of magnetic anion exchange resin and their adsorption kinetic behavior of reactive blue*, Chinese Chemical Letters, 2011, Vol. 22, No. 9, 1091–1094.
- [82] SILLANPÄÄ M., BHATNAGAR A., *NOM Removal by Adsorption*, [w:] *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [83] SIVASHANKAR R., SATHYA A.B., VASANTHARAJ K., SIVASUBRAMANIAN V., *Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review*, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 2014, Vol. 1–2, 36–49.
- [84] SLUNJSKI M., CADEE K., TATTERSALL J., *MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process*, [w:] *Proceedings Aquatech*, Amsterdam 2000.
- [85] SLUNJSKI M., NGUYEN H., BALLARD M., ELDRIDGE R., MORRAN J., DRIKAS M., O’LEARY B., SMITH P., *MIEX<sup>®</sup> – good research commercialised*, Water: Journal of Australian Water Association, 2002, Vol. 29, No. 2, 42–47.
- [86] SUMMERS R.S., KNAPPE D.R., SNOEYINK V.L., *Adsorption of organic compounds by activated carbon*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6<sup>th</sup> Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [87] TAN Y., KILDUFF J.E., KITIS M., KARANFIL T., *Dissolved organic matter removal and disinfection byproduct formation control using ion exchange*, Desalination, 2005, Vol. 176, No. 1–3, 189–200.
- [88] TANG Y., LIANG S., YU S., GAO N., ZHANG J., HAICHENG G., WANG Y., *Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, Vol. 406, 61–67.
- [89] TANHAEI B., MOGHADDAM A.Z., AYATI A., DEYMEH F., SILLANPÄÄ M., *Response surface methodology approach for optimization of methyl orange adsorptive removal by magnetic chitosan nanocomposite*, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2017, Vol. 36, No. 1, 143–151.
- [90] VAN LOON G.W., DUFFY S.J., *Environmental Chemistry. A Global Perspective*, Chapter 12, [w:] *Organic matter in water*, Oxford University Press, Oxford, 2005.

- [91] WACHINSKI A.M., ETZEL J.E., *Environmental Ion Exchange: Principles and Design*, Lewis Publishers, USA, 1997.
- [92] WANG J., LI H., LI A., SHUANG C., ZHOU Q., *Dissolved organic matter removal by magnetic anion exchange resin and released ion elimination by electrolysis*, *Chemical Engineering Journal*, 2014, Vol. 253, 237–242.
- [93] WANG M.Q., ZHOU Q., ZHANG M.C., SHUANG C.D., ZHOU Y., LI A.M., *Preparation of a novel magnetic resin for effective removal of both natural organic matter and organic micropollutants*, *Chinese Chemical Letters*, 2013, Vol. 24, No. 7, 601–604.
- [94] WANG Q., MA Y., LI A., WANG J., MA R., *Study on the removal of dissolved organic matters in the raw water by a new magnetic anion-exchange resin*, *Desalination and Water Treatment*, 2016, Vol. 57, No. 2, 572–581.
- [95] WANG W., MA Y., LI A., ZHOU Q., ZHOU W., JIN J., *Two novel multi-functional magnetic adsorbents for effective removal of hydrophilic and hydrophobic nitroaromatic compounds*, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, Vol. 294, 158–167.
- [96] WARTON B., HEITZ A., ZAPPALÀ L.R., FRANZMANN P.D., MASTERS D., JOLL C.A., ALESSANDRINO M., ALLPIKE B., O'LEARY B., KAGI R.I., *Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility*, *Journal AWWA*, 2007, Vol. 99, No. 1, 89–101.
- [97] WAŚOWSKI J., ZALESKA B., *Badania nad usuwaniem substancji organicznych z wody infiltracyjnej w Wodociągu Praskim w Warszawie*, *Ochrona Środowiska*, 2007, tom 29, nr 4, 41–48.
- [98] WILSON A.L., *Organic fouling of strongly basic anion-exchange resins*, *Applied Chemistry*, 1959, Vol. 9, No. 7, 352–359.
- [99] XIAO J.D., QIU L.G., XIN J., ZHU Y.J., YE S., JIANG X., *Magnetic porous carbons with high adsorption capacity synthesized by a microwave-enhanced high temperature ionothermal method from a Fe-based metal-organic framework*, *Carbon*, 2013, Vol. 59, 372–382.
- [100] XIE Y., QIAN D., WU D., MA X., *Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes*, *Chemical Engineering Journal*, 2011, Vol. 168, No. 2, 959–963.
- [101] YAO Z., ZHAO Q., MA Y., WANG W., ZHOU Q., LI A., *Magnetic microsphere-based portable solid phase extraction device for on-site pre-concentration of organics from large-volume water samples*, *Scientific Reports*, 2017, Vol. 7, 8069, 1–10.
- [102] YARNELL P.A., *Powdered resins: continuous ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter III: Practical Applications*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 3973–3981.
- [103] YEAP S.P., LIM J., OOI B.S., AHMAD A.L., *Agglomeration, colloidal stability, and magnetic separation of magnetic nanoparticles: collective influences on environmental engineering applications*, *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, Vol. 19, No. 11, 368(1–15).
- [104] ZHANG M., ZHOU Q., LI A., SHUANG C., WANG M., *A magnetic sorbent for the efficient and rapid extraction of organic micropollutants from large-volume environmental water samples*, *Journal of Chromatography A*, 2013, Vol. 1316, 44–52.
- [105] ZHOU Q., LI Z.Q., SHUANG C.D., LI A., ZHANG M., WANG M., *Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area*, *Chemical Engineering Journal*, 2012, Vol. 210, 350–356.
- [106] ZHOU Q., WANG W., SHUANG C., WANG M., MA Y., LI A., *Reusable magnetic microspheres for efficient removal of atrazine in aqueous media*, *Chemical Engineering Journal*, 2014, Vol. 253, 190–197.
- [107] ZHOU Q., ZHANG M.C., SHUANG C.D., LI Z.Q., LI A.M., *Preparation of a novel magnetic powder resin for the rapid removal of tetracycline in the aquatic environment*, *Chinese Chemical Letters*, 2012, Vol. 23, No. 6, 745–748.
- [108] ZHOU Y., SHUANG C.D., ZHOU Q., ZHANG M.C., HUI P., LI A.M., *Preparation and application of a novel magnetic anion exchange resin for selective nitrate removal*, *Chinese Chemical Letters*, 2012, Vol. 23, No. 7, 813–816.



### 3. O parametrach procesu

W technologiach oczyszczania wody wykorzystuje się wiele procesów składowych, tworzących ciągi technologiczne. Poprawne działanie ciągu technologicznego, jako struktury odpowiedzialnej za wytworzenie zgodnego z wymaganiami produktu, o stabilnej jakości, często wobec zmiennej charakterystyki surowca, ma znaczenie nadrzędne. Kreowanie spójności działania ciągu technologicznego wymaga zarówno opanowania kontroli procesów składowych, jak i ich wzajemnych interakcji. Zakres rozwijanych przez lata procesów technologicznych wykorzystywanych w oczyszczaniu wody jest obecnie bardzo duży. Podstawy znanych od lat procesów konwencjonalnych są dobrze rozpoznane zarówno od strony teoretycznej, jak i z punktu widzenia praktyki ich zastosowań. Jednak również w tych wypadkach nierzadko zdarzają się niepowodzenia dotyczące zarówno sfery projektowania, wykonawstwa, jak i eksploatacji. Problem może być jeszcze poważniejszy w wypadku procesów, co do których wiedza i doświadczenie są mniejsze.

Obiektywnych przyczyn trudności związanych ze stosowaniem procesów oczyszczania wody można upatrywać w następujących czynnikach:

1. W oczyszczaniu wody jest wykorzystywany surowiec pochodzenia naturalnego, który cechuje zarówno sezonowa (dotyczy zwłaszcza wód powierzchniowych), jak i wieloletnia zmienność.
2. Niezależnie od zmienności surowca produkt musi spełniać najwyższe standardy jakości, które również podlegają systematycznym zmianom; woda jest niezbędnym i głównym produktem spożywczym wykorzystywanym przez człowieka; żaden inny produkt nie jest spożywany systematycznie w porównywalnych ilościach i żaden nie wiąże danej populacji na wiele lat z jednym źródłem produktu, stąd też wynika szczególna waga, jaką przywiązuje się do jakości wody spożywanej przez ludzi.
3. Aktualny stan wiedzy wskazuje, że unikatowy charakter surowca oraz złożoność mechanizmów działania metod oczyszczania (w obu wypadkach nie udało się jeszcze uwzględnić wszystkich istotnych czynników) sprawiają, że efekty prowadzenia procesu nie są wystarczająco przewidywalne i w praktyce zawsze wymagają weryfikacji doświadczalnej.

4. Weryfikacja stosowanej metody również bywa złożona, dlatego musi uwzględniać czynniki opisane w punktach 1 i 2, ale też musi być prowadzona w warunkach jak najbliższych planowanym rozwiązaniu technicznemu, co rodzi problem skali oraz wiele podobnych.
5. Układy technologiczne oczyszczania wody z reguły są oparte na sekwencji procesów, jednak różne procesy jednostkowe wykazują często odmienne optima procesowe, przez co ich połączenie w spójną całość napotyka przeszkody, nawet gdy każdy z procesów z osobna wydaje się doskonale opanowany.
6. Zarówno procesy, jak i ich sekwencje wymagają przygotowania do sterowania w systemie automatycznym. Niezawodność sterowania jest tym większa, im algorytm są prostsze oraz gdy sieć powiązań między poszczególnymi elementami budującymi system jest mniej rozbudowana. Jednoczesne dążenia do doskonałości procesowej oraz niezawodności sterowania są często trudne do pogodzenia. Zapewnienie niezawodności może wymagać wprowadzenia istotnych uproszczeń w opisie procesu. Znalezienie kompromisu, zwłaszcza w systemach złożonych z rozbudowanych sekwencji procesowych, bywa trudne i wiąże się z potrzebami doświadczalnej weryfikacji przyjmowanych rozwiązań. Udział operatora jest niezbędny, jednak regułą powinno być jego minimalizowanie i pozostawienie człowiekowi jedynie odpowiedzialności za podejmowanie kluczowych decyzji, w oparciu o dane dostarczane przez systemy kontroli procesu.
7. Dla większości z procesów technologicznych istotna jest ciągłość i stabilność ich działania. Z drugiej strony do wyjątków należą techniki oczyszczania wody nie wymagające prowadzenia okresowych zabiegów zmierzających do cyklicznego przywracania nominalnych zdolności oczyszczania (płukanie, regeneracja, itp.). Przerwy w pracy generują niestabilność i przeciążenia, które przy braku zbiorników buforowych mogą przenosić się falami na kolejne stopnie oczyszczania, oddziałując negatywnie na skuteczność całego procesu technologicznego.
8. Rozwój cywilizacyjny i technologiczny tworzą zarówno zagrożenia dla jakości wód, jak i sposoby reagowania na nie, poprzez wprowadzanie zmian w technologii oczyszczania wody. O ile wdrożenie nowych technologii oczyszczania wód wymaga czasu (cykl życia instalacji technologicznych zakładów oczyszczania wody planowany jest na dziesięciolecia), to zagrożenia cywilizacyjne oddziałują nieustannie. Stąd nawet szybkie znajdowanie technologicznej odpowiedzi na rodzące się problemy nie jest działaniem w pełni kompensującym zagrożenia. W wielu wypadkach aktualne trudności muszą być pokonywane przy wykorzystaniu rozwiązań wdrożonych dekady wcześniej, co oznacza konieczność adaptacji wykorzystywanych procesów technologicznych do realizacji nowych zadań. Z uwagi na tempo zmian elastyczność działania procesów staje się obecnie wymogiem przy konstruowaniu nowo powstających instalacji.

9. Szczególnie kłopotliwa jest separacja zanieczyszczeń o złożonej bądź niejednorodnej charakterystyce. Do tej grupy należą przede wszystkim substancje organiczne. Mają one szereg cech wspólnych, ale również cechy indywidualne. Ich różnicowanie jest w tym wypadku na tyle duże, że poszczególne metody usuwania zanieczyszczeń mogą być niezwykle skuteczne wobec pewnych grup substancji i całkowicie nieskuteczne wobec innych. Rodzi to dylemat: uniwersalność czy selektywność? Rozwiązania technologiczne o bardziej uniwersalnym działaniu bywają mniej skuteczne, gdy te wyspecjalizowane cechuje wąski zakres oddziaływania.
10. W każdym wdrożeniu istnieje potrzeba wyważenia efektu technologicznego i ekonomicznego. Nie wszystkie dostępne opcje technologiczne mogą być zastosowane, a kryteria kosztów inwestycyjnych oraz eksploatacyjnych ostatecznie weryfikują ich przydatność wobec rozwiązań alternatywnych. Racjonalny wybór metod oczyszczania wody nie musi zatem oznaczać wyboru rozwiązań o najlepszej przydatności technologicznej.

Te oraz inne nie wymienione czynniki w sposób szczególny stymulują poszukiwania metod kontroli umożliwiających wpływanie na przebieg procesów technologicznych, prowadzące do osiągnięcia zamierzonych efektów. Każde działanie podlegające kontroli ma szansę być realizowane w sposób bardziej racjonalny niż działania pozostające poza kontrolą. Jedno z możliwych rozwiązań daje koncepcja parametrów procesowych. Punktem wyjścia w budowie spójnego obrazu procesu opartego na jego parametrach jest wiedza o samej metodzie oraz wszelkich uwarunkowaniach w jej stosowaniu. Z oczywistych względów wiedza ta jest lepiej ugruntowana w odniesieniu do technik znanych i stosowanych od dawna niż do rozwiązań nowych. W obszarze dostępnych technik oczyszczania wody często nie dysponujemy możliwościami precyzyjnego ustalania skuteczności procesu. Możliwości takie albo leżą poza samą naturą procesu albo są ograniczone dostępnością narzędzi jego kontroli.

Kontrola procesów technologicznych oczyszczania wody nie jest łatwym zadaniem. W wielu wypadkach ich przebieg jest złożony, podlega działaniu wielu czynników, których interakcje są trudne do przewidzenia. Nawet poprawne określenie parametrów procesu oraz ich znaczenia nie gwarantuje, że ich użycie w praktyce okaże się skuteczne. Na tym tle na wyróżnienie zasługują procesy cechujące się relatywnie jednoznacznym mechanizmem działania, w tym procesy wymiany jonowej, również te bazujące na proskowym jonicie z komponentem magnetycznym. W tym wypadku system kontroli procesu oparty na parametrach procesowych powinien gwarantować dużą niezawodność. Problematyczne może pozostawać precyzyjne przewidywanie wartości zmiany, która spowoduje określony skutek. Nie powinno być natomiast problemu z określeniem kierunku reakcji wywołanej przez zadaną zmianę. To stanowi już bardzo mocny fundament kontroli procesu w celu nadawania mu przebiegu zgodnego z oczekiwaniami eksploatatora. Zgromadzono już wystarczający zasób wiedzy, aby możliwe było:

1. zdefiniowanie parametrów procesu kluczowych dla jego kontroli, oraz
2. scharakteryzowanie możliwości wykorzystania tych parametrów w prowadzeniu procesu.

Te dwa działania stanowią wiodący wątek niniejszego opracowania.

To, że określone działanie jest możliwe, nie oznacza jeszcze, że jest potrzebne. Jednak za potrzebą pokazania spójnego obrazu procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych przemawia wiele argumentów:

1. proces jest stosunkowo nowy i wymaga znalezienia klucza do jego charakterystyki,
2. proces podlega jeszcze istotnym modyfikacjom, ale funkcjonuje nie tylko w sferze badań, lecz również w zastosowaniach na skalę techniczną, podczas których jest pozytywnie weryfikowany,
3. zebrano już znaczący zasób wiedzy o procesie i uwarunkowaniach jego stosowania – dostęp do wielu różnych spojrzeń pozwala na wypracowanie względnie wszechstronnego obrazu metody,
4. istniejące elementy charakterystyki procesu pozostają rozproszone, brakuje ich spójnego, kompleksowego ujęcia i jasnego wskazania więzi łączących poszczególne elementy opisu metody; luki te powinny zostać wypełnione, aby wykorzystanie procesu mogło być racjonalnie planowane i realizowane i aby w wymierny sposób wskazywać kierunki rozwoju procesu oraz metod jego kontroli,
5. proces ma przed sobą perspektywy rozwoju zarówno co do poszerzania skali zastosowań, jak i rozwijania samej metody, co z jednej strony uzasadnia potrzebę jego lepszej kontroli, a z drugiej stwarza podstawy dalszej ekspansji.

Zestaw parametrów procesowych dobierano według kryteriów pozwalających na zapewnienie ich jak największej użyteczności, wykorzystując przede wszystkim te, które:

1. mają istotne znaczenie dla procesu,
2. są mierzalne bezpośrednio lub łatwe do wyznaczenia na bazie kilku innych wartości mierzalnych – w uzasadnionych wypadkach (duże znaczenie procesowe) mogą być definiowane w sposób opisowy, o ile niemożliwe jest nadanie im konkretnego, wymiernego znaczenia,
3. są przystępne operacyjnie, co jest równoznaczne z możliwością ich wykorzystania zarówno w ręcznym sterowaniu procesem, jak i w systemach automatyki procesowej – przystępność oznacza również łatwość przekazu, czyli formułowanie prostych, łatwych do zrozumienia definicji oraz bezpośredniość zastosowania,
4. mają cechy uniwersalne, tj. gwarantują, że zmiana elementów procesu nie będzie burzyć wypracowanego systemu jego kontroli; w tym kontekście szczególną uwagę zwracano na uniwersalność tych parametrów oraz ich wykorzystania wobec znanych systemów reaktorowych oraz możliwych do za-

stosowania w przyszłości innych odmian proszkowych adsorbentów magnetycznych,

5. tworzą kompletny system charakterystyki procesu, którego celem nie było poszukiwanie spektakularnych miar dla poszczególnych komponentów procesu, ale poszukiwanie takich miar, które wraz z innymi stworzą względnie pełny obraz procesu, gdzie aspekt komplementarności ma kluczowe znaczenie w selekcji parametrów procesowych, w szczególności również dla określenia jej granic,
6. są dobrze poznane i sprawdzone w działaniu, gdyż preferują wykorzystanie znanych i wcześniej stosowanych parametrów procesu, które zostały już zweryfikowane w pracach badawczych oraz w praktyce technologicznej.

Pierwsze założenie nie wymaga uzasadnienia. Oczywiście jest również, że parametry muszą mieć miarę. Niekiedy jednak mierzalność parametru może być podawana w wątpliwość. Posłużmy się przykładem parametru zawartości tego konkretnego adsorbentu (żywicy proszkowej) w reaktorze. Zawartość  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  nie oznacza, że w każdym decymetrze sześciennym objętości reaktora znajduje się w danym momencie  $10 \text{ cm}^3$  pierwotnej objętości żywicy. O jej rozkładzie świadczy rozproszenie adsorbentu, które w idealnych warunkach powinno być równomierne. Dążenie to może nie być spełnione w niektórych reaktorach fluidalnych. Jednak powinno być realizowane w największym możliwym stopniu, a gdy nie jest to możliwe, rozkład koncentracji żywicy powinien być uwzględniony w opisie procesu poprzez podzielenie reaktora na strefy o zróżnicowanych zawartościach adsorbentu. Wówczas miarą rozproszenia nie byłaby jedna określona wartość liczbowa. Niemniej każda możliwość nadania charakterystyce procesu wymiernej postaci powinna być wykorzystana. Przykład wykorzystania takiej możliwości ilustruje obraz krzywej kinetycznej. Już sama jej postać graficzna pozwala na:

- poszukiwanie optimum procesowego,
- ocenianie powinowactwa substratu/substratów procesu do adsorbentu,
- porównywanie różnych źródeł wody pod kątem ich podatności na oczyszczanie metodą magnetycznej wymiany anionowej.

Opis matematyczny tej samej krzywej pozwala z kolei na doprecyzowanie analiz wymienionych powyżej, a także na liczbowe wyrażenie:

- szybkości reakcji,
- zawartości frakcji nieusuwalnej,
- przebiegów sprawności procesu jako funkcji dawki żywicy i czasu kontaktu,
- wielu innych parametrów.

Ta sama zawartość adsorbentu może stanowić ilustrację przystępności operacyjnej parametru oraz jego mierzalności. Z dwóch dostępnych opcji określania ilości adsorbentu poprzez jego masę lub objętość powszechnie przyjęto ten drugi wariant. Dlaczego? Łatwiej i bardziej powtarzalnie mierzalna jest relacja objętościowa wody i żywicy. Objętość łatwiej odmierzać w układzie hydraulicznym. Mokra próbka żywicy po pomiarze wraca do reaktora, a wysuszona w celu pomiaru suchej masy byłaby

tracona, nie wspominając już o czasie potrzebnym do uzyskania wyniku, który w wypadku pomiaru objętości jest znacząco mniejszy. Parametr objętościowy łączy czynności wykonywane przez operatora z działaniem systemów kontroli i sterowania. Objętościowy pomiar zawartości adsorbentu w próbce pobranej z reaktora lub z innego elementu systemu koresponduje z realizowaną przez system automatyki procesowej kontrolą nad objętościowymi natężeniami przepływu poszczególnych strumieni, które są niczym innym jak objętością transportowaną w czasie. Poruszanie się w zakresie parametrów łatwych do wykorzystania zarówno od strony operatorskiej, jak i w układach automatyki, pozwala na dokonywanie płynnych zmian zakresu odpowiedzialności. W sytuacji awaryjnej operator może przejąć odpowiedzialność za elementy systemu podlegające kontroli automatycznej, lub na odwrót, wraz z postępem techniki, system kontroli procesowej może stopniowo przejmować zakres odpowiedzialności operatora. Ten rodzaj elastyczności nadzoru jest przeważnie niedostępny w wypadku systemów kontroli opartych o złożone modele matematyczne procesu, zbyt skomplikowane, aby mogły być wydajnie zastąpione przez człowieka.

Dążenie do uniwersalizacji sposobów kontroli nad procesami technologicznymi jest chętnie przyjmowaną, a niekiedy wręcz konieczną strategią. Dlatego budując charakterystykę procesu opartą na parametrach procesowych dbano, aby ta struktura łączyła wykorzystanie różnych systemów reaktorowych (potwierdzano to dla dwóch obecnie wykorzystywanych typów reaktorów) oraz różnych adsorbentów (dotyczy adsorbentów, które łączą cechy drobnych granul oraz zdolność do szybkiej aglomeracji). Niezależnie od odmiany procesu, uniwersalność, o której mowa, można rozpatrywać przynajmniej na dwóch poziomach, jako:

- tożsame rozumienie i znaczenie poszczególnych parametrów procesu,
- koherencja powiązań między parametrami.

Uniwersalności nie należy natomiast rozumieć jako identyczności interpretacyjnej wartości poszczególnych wskaźników. Pośród parametrów procesowych znajdziemy takie, których określona wartość będzie wobec różnych odmian procesu oznaczała to samo, ale i takie, których interpretacje będą odmienne. Te odmienności mogą poniekąd stanowić podstawę rozróżniania odmian procesu, na co również starano się zwracać uwagę. Zawartość adsorbentu w reaktorze w granicach od kilkunastu do kilkudziesięciu decymetrów sześciennych w metrze sześciennym możemy obecnie jednoznacznie powiązać z układem reaktorowym typu dwustopniowego (DS), gdy wartości przekraczające  $100 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  byłyby charakterystyczne dla systemu jednostopniowego (HR). Można wskazać i inne parametry, których wartości będą wyróżniały oba rozwiązania. Niemniej oba te układy reaktorowe są w pełni porównywalne dzięki parametrowi tzw. dawki równoważnej.

Przyjęta struktura charakterystyki metody jest użyteczna, o ile tworzy pełny obraz procesu. Dobór listy parametrów procesowych nie może pomijać tego kluczowego aspektu. Nadmiar wskaźników stanowi w tym wypadku mniejsze uchybienie niż brak choćby jednego, który mógłby zagrozić kompletności całej struktury. Wskazane ukła-

dy reaktorów jedno- i dwustopniowego różnią się (zawartość żywicy), a jednak są porównywalne (dawka równoważna). To świadczy, że sama zawartość adsorbentu nie jest wystarczająca, aby w pełni scharakteryzować proces. Potrzebne są jeszcze inne parametry, które dopełnią ten obraz i wskażą, które różnice trzeba wziąć pod uwagę, aby dostrzec kluczowe podobieństwa. Bez osiągnięcia stanu kompletności żaden system charakterystyki procesu nie będzie funkcjonalny.

Posługując się znanymi wcześniej parametrami zyskuje się istotną możliwość porównywania własnych spostrzeżeń z obserwacjami innych. Zarówno ich zbieżności, jak i rozbieżności (zwłaszcza, gdy uda się je wyjaśnić) są cenne. Uzyskuje się też dostęp do szerszego kontekstu funkcjonowania tych parametrów w wielu zastosowaniach. Z drugiej strony można też liczyć, że wypracowywany system posługiwania się parametrami procesowymi wpisze się w pewien ciąg rozwojowy metody, będzie łatwiejszy w percepcji i zyska więcej możliwości wdrażania. Nie oznacza to, że nie warto wskazywać nowych dróg i sposobów postępowania. Przykładem może być parametr określony w pracy jako wiek żywicy, który choć znany, nie zyskał dotychczas praktycznego znaczenia, poza nielicznymi koncepcjami matematycznych modeli procesu. A przecież interakcja roztworu i adsorbentu przebiega w czasie. A ten czas postrzegany od strony adsorbentu nie jest tożsamy z czasem postrzeganym od strony roztworu. Wiek żywicy pozwala na opisanie tej relacji. Pokazanie jego wartości interpretacyjnej oraz silnych związków z kluczowymi nastawami reaktora może uczynić z tego wskaźnika ważny element systemu kontroli procesu. Jako kolejny nowy parametr wskazać można tzw. zakres stosowalności, którego analiza może ułatwić poszukiwanie optimum procesowego. Wspólną cechą tych nowych parametrów jest to, że nie zaprzeczają one koncepcji wcześniej wypracowanych wskaźników, lecz ją rozwijają, pozwalając na uzyskanie dodatkowych informacji.

Realizując ideę porządkowania struktury procesu zaproponowano wyróżnienie dwóch podstawowych grup jego parametrów: pierwotnych i wtórnych.

Źródłem parametrów pierwotnych jest bezpośredni pomiar. Ich wartości w najprostszy możliwy sposób opisują aktualny stan pracy reaktora. Nie można uruchomić reaktora bez wskazania ich wartości. Najlepszym przykładem wskaźnika należącego do tej grupy jest zawartość adsorbentu w reaktorze. To kluczowy parametr oddziałujący na stan procesu i jego skuteczność. Jego wartość może być zadana przez operatora, a następnie weryfikowana i korygowana poprzez dodawanie lub ujmowanie adsorbentu z obiegu reaktora. Ilustruje to drugą ważną cechę parametrów pierwotnych – ich wartości mogą być zmieniane w zależności potrzeb. Charakterystyka procesu bazująca na parametrach pierwotnych nie jest kompletna. Ich analiza nie wskaże, który z parametrów należy zmienić i o jaką wartość, aby uzyskać pożądany efekt technologiczny. W tym pomocne są parametry określone tu jako wtórne. Bez wiedzy o parametrach wtórnych reaktor może działać, ale jego działanie może znaleźć się poza kontrolą, nie mówiąc już o realizacji celów procesu. Odpowiednikiem zawartości adsorbentu w reaktorze jako parametru pierwotnego może być równoważna dawka adsorbentu

(żywicy), będącą przykładem parametru wtórnego. Jest to hipotetyczna zawartość adsorbentu świeżego, która jest procesowo równoważna aktualnej zawartości w reaktorze adsorbentu wysyconego. Ponieważ skuteczność usuwania składników roztworu jest zależna od jego zdolności adsorpcyjnej, którą łatwiej zbadać i przypisać jej wartość w odniesieniu do świeżego adsorbentu niż dla adsorbentu częściowo wysyconego, to w rzeczywistości skuteczność usuwania substratów procesu zależy od dawki równoważnej, a nie od zawartości adsorbentu w reaktorze. Dostrzegając, że określona wartość dawki równoważnej może być uzyskana przy różnych zawartościach żywicy, otrzymuje się fragment (bo oparty tylko na dwóch wybranych wskaźnikach) obrazu procesu, który w całości ma być stworzony w tej pracy. Fragment ten pokazuje, że czym innym jest oddziaływanie na proces, czemu służą parametry pierwotne, a czym innym jest jego rozumienie i kontrola, czemu służą przede wszystkim parametry wtórne. Należy podkreślić celowe użycie powyżej, w odniesieniu do dawki równoważnej, miękkiego sformułowania – „*może być* odpowiednikiem zawartości adsorbentu” zamiast jednoznacznego – „*jest* odpowiednikiem”. Parametry wtórne pełnią funkcje interpretacyjne, które zostały im przypisane, jednak nie monopolizują tej roli. Zamiast dawki równoważnej, w celu uzyskania tych samych informacji, można skorzystać z innego parametru lub grupy parametrów. Jest to możliwe już obecnie, ale w przyszłości można zyskać kolejne narzędzia w postaci nowych, lepiej przystosowanych do konkretnego zastosowania parametrów wtórnych. Oznacza to, że zbiór parametrów wtórnych może być rozwijany. Kolejne wskaźniki mogą doprecyzować generowane komunikaty lub ukazać odmienne spojrzenie na proces. Inaczej jest z parametrami pierwotnymi. Ich lista jest zamknięta, ponieważ obejmuje wyłącznie sposoby bezpośredniego oddziaływania na pracę reaktora, których liczba jest skończona. Zmiany w zakresie parametrów pierwotnych byłyby potencjalnie możliwe np. w efekcie istotnych zmian konstrukcyjnych reaktorów.

Przytoczone przykłady miały za zadanie zilustrowanie prezentowanego tu podejścia do charakterystyki procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych. Jego treść wypełnia strukturę charakterystyki procesu opartą na czterech filarach:

1. parametrach pierwotnych,
2. parametrach wtórnych,
3. procedurach,
4. uwarunkowaniach prowadzenia procesu (obiektywnych i subiektywnych), które mogą być poszerzone o sposoby optymalizacji procesu.

Do zbioru parametrów pierwotnych zaliczono:

1. zawartość (dawkę) adsorbentu w reaktorze,
2. czas kontaktu wody z adsorbentem w reaktorze,
3. stopień regeneracji (lub wartość strumienia regeneracji),
4. rozproszenie adsorbentu w reaktorze,
5. koncentrację adsorbentu w zbiorniku adsorbentu zregenerowanego,
6. koncentrację adsorbentu w strumieniu recyrkulacji.



Natomiast otwarty zbiór parametrów wtórnych, opisanych w tej pracy obejmuje:

1. krotność wymiany objętości adsorbentu (żywicy),
2. dawkę równoważną adsorbentu (żywicy),
3. wiek adsorbentu (żywicy),
4. wskaźniki bazujące na analizie krzywej kinetycznej (w tym dawkę skuteczną, zakres stosowalności, wzajemną „zastępowalność” dawki adsorbentu i czasu kontaktu oraz szybkość reakcji).

Parametry pierwotne są znane i wykorzystywane w eksploatacji procesu. Również większość parametrów wtórnych (poza wskaźnikami opartymi na krzywej kinetycznej) pojawiała się we wcześniejszych opracowaniach innych autorów. Nową wartość budują w tym wypadku powiązania między nimi oraz wykorzystanie tych powiązań do prowadzenia procesu. Szczególne znaczenie mają tu interakcje na linii parametry wtórne – parametry pierwotne. Pierwsze pozwalają na ocenę stanu procesu oraz ewentualną potrzebę wprowadzenia korekt, które mogą być z kolei zrealizowane poprzez użycie parametrów pierwotnych.

Waga procesowa poszczególnych parametrów, zwłaszcza wtórnych, jest zróżnicowana i w znacznej mierze zależy od przyjętej koncepcji kontroli procesu. Może ona bazować tylko na wybranych parametrach wtórnych, których użyteczność w danym zastosowaniu jest największa. Specyfika parametrów pierwotnych sprawia, że wszystkie pozostają w użyciu. Jednak kluczowe będą te z nich, które operator będzie chętniej wykorzystywał jako narzędzia oddziaływania na przebieg procesu.

Nie wszystkie potrzeby procesu można ująć w postaci prostego wskaźnika, któremu przypisana jest określona wartość liczbową. Realizacja procesu może wymagać prowadzenia operacji, przy których istotne znaczenie mają również:

- kolejność wykonywanych działań,
- ich intensywność,
- częstość,
- reżim operacyjny (ciągły lub okresowy),
- kierunek działania (kierunek zasilania reaktora wodą wobec kierunku zasilania reaktora żywicą),
- inne wskaźniki.

Potrzeby te mogą i powinny być realizowane w uporządkowany i powtarzalny sposób poprzez tworzenie właściwych procedur postępowania, w których są opisane złożone, często wieloetapowe operacje technologiczne, realizujące określony cel. Przykładem może być regeneracja adsorbentu. Jej celem jest przywrócenie zdolności adsorpcyjnej adsorbentu. Cel ten można osiągnąć na wiele sposobów. Każdy wiąże się z realizacją właściwej mu procedury postępowania. Znaczenie procedur oraz dbałość o realizację ich celów są równie istotne jak właściwe operowanie parametrami procesowymi. Zaniedbania w zakresie wypełniania procedury regeneracji lub brak kontroli realizacji celów tej operacji mogą naruszać stan równowagi procesu, a tym samym generować potrzebę zmian wartości parametrów wtórnych oraz pier-

wotnych w celu osiągnięcia nowego stanu równowagi, który będzie gwarantował realizację celów technologicznych (np. usuwanie określonego ładunku substancji organicznych). Jedną z konsekwencji mniejszej pojemności adsorpcyjnej będzie na przykład potrzeba zwiększenia wartości dawki równoważnej i zwiększenia strumienia regeneracji. Oznacza to, że błędy regeneracji wywołują większą potrzebę regeneracji i wobec braku rozwiązania tego problemu proces będzie zmierzał w kierunku nieracjonalnych parametrów funkcjonowania, aż do stwierdzenia potrzeby wymiany adsorbentu na nowy.

W pracy wyróżniono następujące procedury związane z realizacją procesu magnetycznej wymiany anionowej:

- procedury regeneracji,
- procedury kontroli procesu,
- inne procedury istotne z uwagi na techniczne, technologiczne i organizacyjne uwarunkowania funkcjonowania przedsiębiorstwa.

Stabilność prowadzenia procesu wymaga wypracowania procedur jego kontroli oraz regeneracji adsorbentu. Te dwa zagadnienia wskazują na dwa wydzielone obszary procesu związane z jednej strony z pracą reaktora (kontrola procesu), z drugiej zaś z potrzebą zapewnienia źródła „świeżego” adsorbentu (uzyskanego dzięki regeneracji). Obszary te mogą być w znacznej mierze niezależne. Procedura regeneracji, o ile jest skuteczna i dostarcza potrzebną ilość adsorbentu, nie wpływa na pracę reaktora. Immanentną cechą procedur jest ich powiązanie z konkretnym wdrożeniem procesu. Dlatego nie zaprezentowano tu wielu wzorów takich procedur, lecz raczej komponenty, z których mogą być budowane. Informacje odnoszące się do procedur regeneracji, stanowiących dość zwarte zagadnienie, skoncentrowano w ramach jednego z podrozdziałów opracowania. Z kolei odniesienia do kontroli procesu są obecne w wielu częściach opracowania, ponieważ nawiązują one do jego wiodącej myśli. W szczególności zaś kontroli procesu służą same parametry procesowe oraz analizy zagadnień związanych z ich wykorzystaniem. Starano się, aby ukazywanie dostępnych możliwości tworzenia procedur nie wiązało się z narzucaniem określonych sposobów postępowania.

Warto pamiętać, że procedury nadzoru nad procesem technologicznym nie ograniczają się do samej pracy reaktora oraz urządzeń towarzyszących. Utrzymanie infrastruktury, zaopatrzenie, serwis, organizacja pracy i wiele innych działań umożliwiających ciągłą eksploatację urządzeń w skali technicznej stanowią niezbędne uzupełnienie. Kwestiom tym nie poświęcono uwagi, ponieważ w równym stopniu dotyczą one innych procesów technologicznych i bardziej wiążą się z organizacją całej struktury przedsiębiorstwa niż jednej z wykorzystywanych w nim technologii.

Dopełnieniem obrazu procesu jest zwrócenie uwagi na uwarunkowania jego stosowania. Zagadnienie to wydaje się mieć znaczenie poboczne, jednak ma dużą wagę. Wskazuje bowiem na inne czynniki niż parametry procesowe oraz procedury, które należy wziąć pod uwagę przy prowadzeniu procesu, ale również przy podejmowaniu

decyzji o jego zastosowaniu. Można wskazać szereg okoliczności, które będą lub nie będą sprzyjać wykorzystaniu metody. Chodzi tu przede wszystkim o uwarunkowania zewnętrzne o charakterze obiektywnym, czyli niezależne od operatora. W tym kontekście szeroko omówiono zagadnienie właściwości zawartych w wodzie substancji organicznych oraz cech samego roztworu i obecności składników konkurujących w dążeniu do miejsc aktywnych jonitu. Inną rolę pełnią uwarunkowania o charakterze subiektywnym, zależne od woli operatora. Możliwość ich modyfikowania sprawia, że w przeciwieństwie do uwarunkowań typu obiektywnego pełnią funkcję narzędzia. W tej grupie zwrócono uwagę przede wszystkim na kluczowe dla procesu warunki mieszania. W tym zakresie można wskazać na pewien standard działania, ale także na możliwości oraz potrzebę jego doskonalenia. Działanie to stwarza nadal znaczące pole dla optymalizacji procesu. Spośród pominiętych w opracowaniu uwarunkowań typu subiektywnego wymienić można chociażby zależne od decyzji technologa ingerencje w skład i właściwości wody, które mogą oddziaływać na przebieg procesu, interakcje z innymi procesami technologicznymi w ciągu, zmienność obciążenia reaktorów, itp.

W procesach oczyszczania wody, które decydują o jej jakości, a zatem także o bezpieczeństwie jej użytkowania, ważna jest stabilność działania. Pomimo wielu zmiennych oddziaływań również w procesie magnetycznej wymiany anionowej możliwe jest uzyskanie tzw. stanu ustalonego, który jest pożądanym stanem procesu. Prezentowany w opracowaniu zespół parametrów procesowych stanowi doskonałe narzędzie opisu stanu ustalonego procesu lub zakresu stanów ustalonych charakterystycznych dla danego zastosowania. Pozwala także na dokonywanie zmiany jednego stanu ustalonego na inny, wraz ustaleniem wszystkich niezbędnych do tego danych.

Celem pracy nie była budowa matematycznego modelu procesu, rozumianego jako struktura numeryczna odwzorowująca zjawiska zachodzące w reaktorze i umożliwiająca symulacje funkcjonowania procesu. Jednak z uwagi na obecność tej formy charakterystyki procesu w literaturze oraz generowane przy jej udziale tezy o uniwersalnym znaczeniu, w pracy znalazły się odniesienia do wybranych aspektów tego zagadnienia.

Opisaną powyżej koncepcję parametrów procesowych i ich wykorzystania można podsumować w kilku zdaniach. Jeśli chcesz dokonać zmiany reżimu pracy reaktora, to w tym celu masz do dyspozycji skończoną listę parametrów pierwotnych. Jeśli potrzebujesz określić wartość potrzebnej zmiany, to w tym celu musisz się oprzeć na analizie parametrów wtórnych. Wnioski z tej analizy możesz wdrożyć na wiele sposobów. Sposób, który wybierzesz będzie wynikał z procedur, doświadczenia, intuicji, zewnętrznych uwarunkowań procesu, ale zawsze użyjesz w tym celu parametrów pierwotnych, stanowiących narzędzie bezpośredniego oddziaływania na system reaktora. Tworzona tu struktura ma za zadanie pokazać te drogi, które prowadzą do celu, a jest nim kontrola procesu technologicznego.



## 4. Właściwości adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC

Każdy materiał wykorzystywany w oczyszczaniu wody jest tworzony według określonego pomysłu. Idea taka znajduje najpełniejszy wyraz w budowie materiału. Koncepcja magnetycznej proszkowej żywicy anionowymiennej, przeznaczonej do usuwania NMO z wody, ma za sobą długą historię [18], którą zasygnalizowano w rozdziale 2. Ma też przed sobą interesujące perspektywy, o czym będzie mowa w rozdziałach 9 i 10.

Jak przy każdym produkcie innowacyjnym możemy mówić o jego cechach typowych oraz unikatowych. W wypadku żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC niewątpliwie typowy jest mechanizm działania, którym jest stechiometryczna wymiana jonów ruchliwych żywicy (najczęściej Cl<sup>-</sup>) na przeciwjony zawarte w oczyszczanej wodzie. Boyer i Singer [10] wykazali, że jonit MIEX<sup>®</sup>DOC od strony stechiometrii reakcji wymiany nie wykazuje różnic w stosunku do innych makroporowatych i silnie zasadowych żywic jonowymiennych. Ponadto ma taką samą zdolność wymiany jonów, jak konwencjonalne żywice anionowymienne o zbliżonych właściwościach fizycznych i chemicznych [10]. Podobnie jak inne makroporowate żywice poliakrylowe [35] wykazuje też większe zdolności usuwania RWO w porównaniu z żywicami polistyrenowymi [10]. Unikato-we nie są też szkielet, wielkość i kształt ziaren. Dopiero włączenie komponentu magnetycznego, a co za tym idzie wzmożenie aglomeracji silnie rozproszonych w roztworze drobnych granul adsorbentu, tworzy wartość dodaną, którą jest niedostępna dla niemagnetycznych adsorbentów proszkowych możliwość ich wielokrotnego użycia. Możliwości, które stwarza zdolność aglomeracji drobnych ziaren, zyskują dodatkowo przy wprowadzeniu odpowiednich rozwiązań reaktorowych (rozdział 6).

Podstawowa charakterystyka każdego adsorbentu jonowymiennego obejmuje jego cechy fizyczne oraz właściwości chemiczne. Wśród cech fizycznych wyróżnia się barwę, kształt i wielkość ziaren, gęstość (szkieletu, ziarna w stanie suchym i zhydratyzowanym, nasypowa), odporność mechaniczną i termiczną oraz stopień pęcznienia [20, 25, 45], a także budowę szkieletu, porowatość wewnętrzną i międzyziarnową. W odniesieniu do adsorbentu o właściwościach magnetycznych dodatkową cechą, którą należy wziąć pod uwagę, jest oddziaływanie magnetyczne ziaren. O właściwościach chemicznych decyduje rodzaj i liczba grup aktywnych zawartych w jonicie, co

znajduje odzwierciedlenie w takich parametrach, jak zdolność jonowymienna czy selektywność [20, 25, 45].

## 4.1. Barwa, kształt i wielkość ziaren

Ziarna żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC mają barwę jasnobrązową, pochodzącą od zawartego w nich tlenku żelaza [3]. Są wytwarzane w postaci kulistych granul o relatywnie małym rozmiarze. Ziarna kuliste zdecydowanie przeważają, jednak występują też formy półkuliste, mniejsze fragmenty kuli czy okruchy o nieregularnym kształcie (rys. 4.1). Jha z zespołem [40] ocenili kształt ziaren jako zbliżony do kulistego. Na prezentowanym w publikacji obrazie mikroskopowym, oprócz typowych kul są widoczne duże kule oblepione mniejszymi, duże kule z wtopionymi w nie mniejszymi kulami, pary kul różnych wielkości połączone mostkiem, formy w kształcie jaja.



Rys. 4.1. Ziarna żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC  
(opublikowano za zgodą Ixom Watercare, Inc.)

W charakterystyce rozmiarów ziaren adsorbentów, istotnej dla opisu procesu (zwłaszcza kinetyki reakcji), można wyróżnić dwa podejścia. W uproszczonym ujęciu badacze posługują się wartością średnicy jednolitej, która reprezentuje zbiór ziaren o różnych wielkościach [1, 12, 56]. Druga możliwość polega na wykorzystaniu rozkładu wielkości ziaren do zdefiniowania wielu klas wielkości granul [6, 58, 74, 86]. Zarówno w zakresie danych o rozkładzie uziarnienia, jak i średnicy miarodajnej granul żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, źródła są rozbieżne. W zgłoszeniu patentowym [3] wskazano szeroki zakres średnic (30–1000  $\mu\text{m}$ ), jakie mogą przyjmować mikrosfery wytwarzane za pomocą opracowanej metody. Nie można tego jednak traktować wiążąco

w odniesieniu do produktu, który jest obecnie stosowany. W podręczniku *Water Quality and Treatment* pod redakcją Edzwalda procesowi magnetycznej wymiany anionowej poświęcono krótki podrozdział, podając m.in. zakres średnic ziaren 20–50  $\mu\text{m}$  [18]. Wartości te są z całą pewnością błędne. W zwróconej bardziej ku praktyce książce *Water Treatment: Principles and Design* wskazano wartość średnicy miarodajnej  $\sim 180 \mu\text{m}$  [20]. Taką samą wartość podaje też jedna z pierwszych prac poświęconych procesowi wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej [71], a także publikacja [40], w której dokonano oceny wielkości granul w oparciu o analizę obrazów pochodzących z elektronowego mikroskopu skaningowego. W pracy [63] odnotowano średni rozmiar ziarna 120  $\mu\text{m}$  i zwrócono uwagę na możliwość jego zmniejszenia w trakcie eksploatacji. Zestawienie danych o zakresie oraz średnim rozmiarze ziaren żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, pochodzących z wielu źródeł zamieszczono w tabeli 4.1. Na ich podstawie można wnosić, że najczęściej stwierdzane wartości średniej średnicy to 150  $\mu\text{m}$  lub 180  $\mu\text{m}$ . Te same wartości ograniczają najczęściej wskazywany zakres średnic, co jednak wydaje się mało prawdopodobne, ponieważ nawet w wizualnej ocenie można stwierdzić większą nierównomierność uziarnienia. Problem znaczenia uniformizacji kształtu i rozmiaru granul adsorbentów proszkowych poruszono w rozdziale 9.

## 4.2. Budowa i właściwości strukturalne

Podstawowe dane o budowie ziaren adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC oraz jego wytwarzaniu zawarto w dokumentacji patentowej [3]. Nie dotyczy ona wyłącznie jednego modelu żywicy, lecz szerszej gamy adsorbentów magnetycznych, które mogą być wytwarzane z różnych surowców i z różnym przeznaczeniem, np. żywic kationowymiennych czy anionitów słabo zasadowych.

Żywica MIEX<sup>®</sup>DOC ma szkielet polimerowy. Jest on syntezowany poprzez polimeryzację monomerów zmieszanych z cząstkami tlenku żelaza(III), który odpowiada za właściwości magnetyczne materiału. Twórcy zwracają uwagę na dostępność szerokiej gamy substratów syntezy, ale też na wpływ ich doboru oraz sposobu prowadzenia procesu na jakość i właściwości wytwarzanego adsorbentu. W podstawowej metodzie syntezy adsorbentu wymieniono 13 substancji chemicznych, które są w niej wykorzystywane. Większość to substancje wspomagające, odpowiedzialne za właściwą dyspersję, tworzenie struktury porowej, kształtowanie rozmiaru ziaren, inicjowanie polimeryzacji, płukanie i usuwanie pozostałości produkcyjnych. Kluczowym budulcem adsorbentu są jednak jego podstawowe monomery oraz składnik odpowiedzialny za właściwości magnetyczne. Głównym monomerem jest metakrylan glicydyłu (GMA), który jest budulcem polimeru oraz tworzy miejsca aktywne dla grup jonowymiennych. Jako komonomer odpowiedzialny za sieciowanie struktury polimerowej wymieniony

jest diwinylobenzen (DVB). W charakterze składnika magnetycznego wskazano na tlenek żelaza(III), w postaci cząstek maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Zwrócono uwagę na potrzebę równomiernego rozmieszczenia mineralnego składnika (maghemitu) w strukturze polimeru. Jest to możliwe dzięki zastosowaniu dyspergatora (użyto kopolimer blokowy kwasu polihydroksystearynowego i polietylenoiminy). Jego brak skutkuje rozmieszczeniem cząstek magnetycznych wyłącznie na powierzchni granul, ich dużo słabszym powiązaniem ze strukturą polimeru oraz ryzykiem utraty właściwości magnetycznych w trakcie eksploatacji. Innym warunkiem utrzymania strukturalnej jednorodności granul żywicy jest zachowanie ram wielkości cząstek maghemitu, które zdecydowanie nie mogą być większe niż jedna dziesiąta rozmiaru ziarna adsorbentu. Preferowany zakres to 0,1–10  $\mu\text{m}$ .

Polimeryzacja jest inicjowana i katalizowana azobis(izobutyronitryl)-em (AIBN) i prowadzona w temperaturze 80°C. Wytworzone w niej polimerowe mikrosfery mają już zdolność do aglomeracji magnetycznej, natomiast nie mają jeszcze w pełni ukształtowanych właściwości jonowymiennych. Funkcjonalizacja polimeru następuje w kolejnym etapie poprzez jego aminowanie trimetyloaminą z kwasem chlorowodorowym, przy pH o wartości 6–8. Produkt jest następnie poddawany sekwencji płukania, odsączania i suszenia. Przedstawiono skrótowo główny z kilku opisanych w zgłoszeniu patentowym [3] wariantów procedury syntezy granul żywicy, prowadzącej do wytworzenia poliakrylowego, drobnoziarnistego, magnetycznego, makroporowatego, silnie zasadowego adsorbentu anionowymiennego typu I, z czwartorzędowymi grupami amoniowymi. Procedura może być przerwana i modyfikowana na różnych etapach, np. w celu uzyskania końcowego produktu o innych właściwościach.

Gotowy adsorbent charakteryzują m.in. jego właściwości fizyczne, w tym te o charakterze strukturalnym (wprost związane z budową). Zaliczamy do nich wielkość i strukturę porów, powierzchnię właściwą, objętość porów i zawartość wody, stopień usieciowienia oraz gęstość w różnych ujęciach.

MIEX<sup>®</sup>DOC klasyfikuje się do adsorbentów makroporowatych o słabo rozwiniętej strukturze porów. Przeciętny rozmiar średnic makroporów jest szacowany w zakresie od kilku do kilkunastu nanometrów [14, 67]. Według autorów pracy [6] pory adsorbentu stanowią 77% objętości ziarna. Zawartość wody w strukturze żywicy oceniana jest na 60–67,1% [8, 50, 67, 77]. Dominacja makroporów wiąże się z relatywnie małą powierzchnią właściwą adsorbentu ocenianą według różnych źródeł [14, 40, 67, 69] na kilka do > 20 m<sup>2</sup>/g. Nie ma na ten temat bezpośrednich danych, jednak podawane wartości powierzchni właściwej świadczą o małym stopniu usieciowienia adsorbentu, co może mieć wpływ na jego wytrzymałość mechaniczną [80].

Z wagi na sposób przechowywania żywicy w postaci suspensji wodnej, materiału tego nie dotyczy pojęcie gęstości nasypowej. Potencjalna możliwość wykorzystania tego parametru dotyczy jedynie wagowego i objętościowego przeliczania wartości dawki żywicy [60]. Ilości adsorbentu dozowanego oraz krążącego w układzie oczyszczania oceniane są objętościowo. Natomiast dwa inne podstawowe wskaźniki



gęstości, czyli gęstość szkieletu oraz gęstość ziarna w stanie uwodnionym (adsorbent jest wykorzystywany w takiej postaci) oceniono odpowiednio na 1,47 g/cm<sup>3</sup> [6] i 1,15 g/cm<sup>3</sup> [50].

Materiał jest nierozpuszczalny w wodzie [3], a jego wytrzymałość mechaniczna i termiczna odpowiadają wymaganiom stawianym materiałom wykorzystywanym do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Według karty charakterystyki produktu [52] jego temperatura rozkładu w stanie suchym przekracza 280°C, a do czynników chemicznych powodujących degradację materiału zaliczono kwas azotowy i silne utleniacze. Szczegółowe dane o właściwościach fizycznych żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC zestawiono w tabeli 4.1.

### 4.3. Właściwości magnetyczne

Mimo że zdolność oddziaływania magnetycznego jest najbardziej wyróżniającą cechą żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, próżno szukać kompleksowej charakterystyki tej cechy. Nie ma nawet pełnej zgody co do wskazania czynnika odpowiedzialnego za magnetyzm ziarna. W dokumentacji patentowej zatwierdzonej w 2001 roku [3] w tej roli wymieniono tlenek żelaza – maghemit ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), o silnych właściwościach ferrimagnetycznych, ale nie podano żadnych innych szczegółów. Podkreślono jedynie, że poza cechą przyciągania wzbogacenie ziarna adsorbentu o maghemit zwiększy też gęstość i ciężar granul [3], co również ma wpływ na prędkość opadania. Kryształy maghemitu cechuje duża gęstość, według [19] około 4,9 g/cm<sup>3</sup>.

Dokonana przez Jha i wsp. [40] analiza zależności magnetyzacji ziaren żywicy od natężenia pola magnetycznego wykazała wartość magnetyzacji nasycenia równą 17 emu/g (w wypadku czystego maghemitu – 74 emu/g [62, 85]), a także zwróciła uwagę na brak histerezy. Wskazuje to na paramagnetyczne właściwości cząstek i tylko szczątkową ich magnetyzację, przy braku zewnętrznego pola magnetycznego. Ustalenia te stawiają pod znakiem zapytania obecność maghemitu (który nie jest paramagnetykiem) w ziarnach żywicy. Wartość siły przyciągania magnetycznego pary granul w stanie nasycenia magnetycznego oceniono na dziewięć rzędów wielkości większą od wartości energii termicznej  $kT$  ( $\sim 10^{-12}$  J wobec  $\sim 10^{-21}$  J), co świadczyło o wyraźnej tendencji do ich wzajemnego łączenia [40]. Ustalenia zawarte w pracy [40] przytoczono w całości, ponieważ stanowią one obecnie skromną w swym zakresie, lecz jedyną dostępną analizę oddziaływania magnetycznego ziaren żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC przeprowadzoną na poziomie badań podstawowych.

Indarawis i Boyer [38] analizowali właściwości magnetyczne żywicy MIEX<sup>®</sup>Plus, która jest kationowymiennym odpowiednikiem adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC, wytwarzanym w podobny sposób. W badaniu magnetometrycznym uzyskano pętle histerezy wskazujące na magnetyt (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) o pojedynczej domenie magnetycznej, ziarna o wy-

dłużonym kształcie i średnicy zastępczej poniżej 200 nm [37, 38] (0,2  $\mu\text{m}$  wobec średniej średnicy ziarna adsorbentu 180  $\mu\text{m}$ ). Założenie obecności magnetytu w granulach MIEX<sup>®</sup>Plus pozwoliło autorom pracy [38] na sformułowanie hipotezy wyjaśniającej obserwowane usuwanie RWO przez żywicę kationowymienną, w efekcie adsorpcji struktur organicznych i metaloorganicznych stymulowanych obecnością ujemnie naładowanej powierzchni magnetytu (pH  $\approx$  8) i ich wzajemnych oddziaływań elektrostatycznych. Przy okazji odwołano się do istotnych spostrzeżeń z pracy [81], stwierdzających dużą porowatość i niejednorodność powierzchni zewnętrznej ziaren żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC obserwowaną w obrazie elektronowej mikroskopii skaningowej, co sugeruje, że cząstki zawartego w nich tlenku żelaza mogą znajdować się w bezpośrednim kontakcie z zewnętrzną powierzchnią ziarna adsorbentu [38].

Oddziaływanie magnetyczne granul można obserwować w postaci intensywnej aglomeracji ziaren żywicy. Opadanie jest jednak na tyle szybkie, a w początkowej fazie zaburzone, że trudno o dokonanie na tej podstawie wiarygodnych ocen. Cadee [11] podaje za Doblinem [23], że przebiega ono dwa rzędy wielkości szybciej niż w wypadku swobodnego opadania cząstek opisanego równaniem Stokesa. Inaczej jest w wypadku warstwy fluidalnej, gdzie kontrola rozkładu unoszonych ziaren jest zdecydowanie większa.

W autorskich badaniach [1] podjęto próbę pośredniej oceny oddziaływania magnetycznego ziaren żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC w laboratoryjnym reaktorze fluidalnym. Oparto ją na założeniu, że niemagnetyczne ziarna o określonych parametrach fizycznych (średnica miarodajna, gęstość, kształt) osiągają w strumieniu wody stan równowagi fluidalnej podlegający zasadzie równości masy fluidyzowanego materiału i strat ciśnienia przepływającej wody [73], a wynikająca stąd teoretyczna wartość granicznej prędkości fluidyzacji może być oszacowana i porównana z wartością wyznaczoną eksperymentalnie [1]. Zgodnie z oczekiwaniami zmierzone wartości prędkości fluidyzacji były większe od odpowiednich wartości teoretycznych, a różnica wyniosła około 30,5 m/h [1]. Wartość ta być może mogłaby stanowić nieco ułomną, ale jednak miarę, siły magnetycznego oddziaływania ziaren adsorbentu, przeciwdziałającej unoszeniu i ekspansji warstwy żywicy w reaktorze fluidalnym. Kolejne niepublikowane dotąd badania Adamskiego i Mołczana pokazały, że w zmiennych warunkach hydraulicznych również oddziaływania magnetyczne granul jonitu, oceniane tą pośrednią metodą, nie były stałe. Modelowe założenia o stałej średnicy oraz braku skupisk granul adsorbentu są dalekie od rzeczywistości. Stąd istnieje uzasadniona obawa, że wyznaczone w powyższy sposób parametry oddziaływań ziaren będą miały głównie znaczenie techniczne, lecz trudno będzie o ich uniwersalizację.

Jest to ciągle bardzo skromny zasób wiedzy o magnetyzmie adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC. W kontekście procesowym znaczenie będzie miała nie tylko ocena tych właściwości odnosząca się do żywicy świeżej, ale również do wysyczonej. Wyczerpywanie pojemności adsorbentu oddziałuje na jego cechy fizyczne, np. pęcznienie [55], a po-

średnio również na zdolności aglomeracyjne, co można łatwo zaobserwować porównując odmierzenie dawki żywicy świeżej i wysyconej. Stwierdza się wówczas, że w wypadku adsorbentu wysyconego analogiczne formy ruchu przebiegają w wolniejszym tempie.

Charakterystyka właściwości magnetycznych żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC pozostaje nadal otwartym zagadnieniem badawczym. W oparciu o incydentalne i nie weryfikowane badania trudno o wyciągnięcie fundamentalnych wniosków. A zagadnienie jest ważne, ponieważ może dać podstawy usprawnienia procesu opartego na tym oraz innych adsorbentach magnetycznych, choćby poprzez dążenia do ograniczenia strat żywicy czy zmiany w konstrukcjach reaktorów.

## 4.4. Pęcznienie

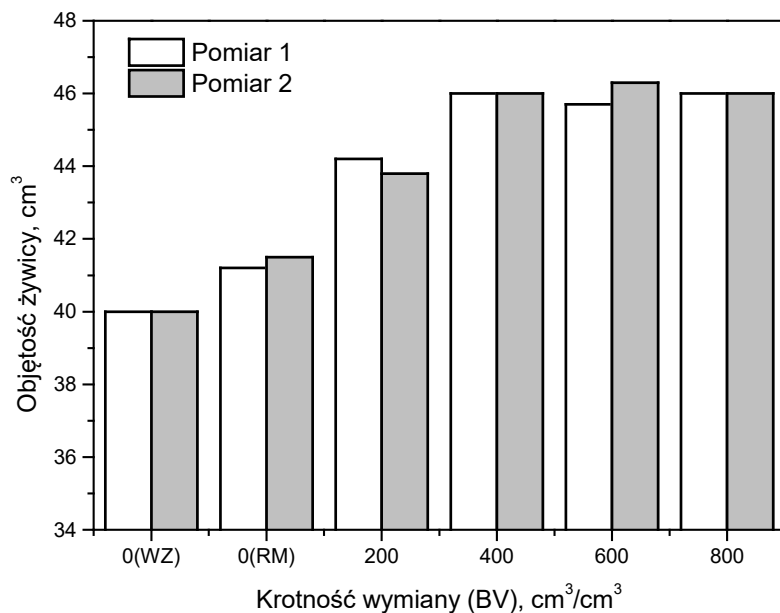
Tematyka pęcznienia żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC jest praktycznie nieobecna w literaturze dotyczącej procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej. Jest to o tyle zaskakujące, że w efekcie pęcznienia zmianie ulega objętość adsorbentu, co ma istotny wpływ na pomiar jego dawki, która stanowi kluczowy parametr kontroli procesu (rozdział 7). Bez uwzględnienia pęcznienia nie można mówić o wiarygodnym określeniu zawartości adsorbentu, a tym samym o równoważeniu strumieni żywicy w obiegu reaktora.

Efekt pęcznienia pod wpływem rozpuszczalnika jest cechą wielu materiałów naturalnych i syntetycznych, a żywic jonowymiennych w szczególności [55]. Cytując pracę [55]: „polimerowe żywice jonowymiennie pęcznieją w kontakcie z wodą w efekcie solwatacji grup funkcyjnych jonitu oraz dążenia do stanu równowagi stężeń wewnętrznego i zewnętrznego roztworu jonowego” [29]. Stopień pęcznienia zależy od budowy jonitu, siły wiązań w jego strukturze oraz od właściwości fizycznych i chemicznych roztworu, z którym się kontaktuje, np. od siły jonowej i pH roztworu, temperatury oraz rodzaju wymienianych jonów [2, 13, 16, 43, 55]. Obecność wewnętrznego roztworu jonowego umożliwia wnikanie składników rozpuszczonych do wewnętrznej struktury jonitu oraz silnie wpływa na kinetykę i termodynamikę reakcji wymiany [17, 55].

Na podstawie obserwacji odnotowanych w pracy [55] można sformułować następujące tezy odnoszące się do praktycznego znaczenia zjawiska pęcznienia w stosowaniu procesu magnetycznej wymiany anionowej:

1. zachowanie stałej miary dawki żywicy wymaga odniesienia objętości adsorbentu do jego suspensji w wodzie zdemineralizowanej, w szczególności porównując dane pochodzące z różnych badań oraz zastosowań w skali technicznej lub odnoszących się do różnych źródeł wody,
2. świeża żywica typu MIEX<sup>®</sup>DOC w roztworze oczyszczanej wody może wykazywać pęcznienie, skutkujące zwiększeniem objętości o kilka procent w stosun-

- ku do porcji żywicy w wodzie zdemineralizowanej, (w badaniu odnotowano wartość 3,5%),
- częściowo wysycona żywica MIEX<sup>®</sup>DOC w roztworze oczyszczanej wody może wykazywać pęcznienie, powodujące zwiększenie objętości o kilkanaście procent w stosunku to porcji żywicy w wodzie zdemineralizowanej (w badaniu odnotowano wartość 15% w odniesieniu do suspensji świeżego adsorbentu w wodzie zdemineralizowanej oraz 11% w odniesieniu do suspensji świeżego adsorbentu w wodzie poddawanej oczyszczaniu),
  - stopień pęcznienia żywicy wzrasta wraz z jej postępującym wysycaniem (rys. 4.2), ale maksimum pęcznienia jest osiągnięte w warunkach relatywnie małego obciążenia adsorbentu (mała wartość wskaźnika krotności wymiany (BV), o którym szerzej mowa w podrozdziale 7.6), co oznacza że w większości zastosowań, przy względnie stabilnych parametrach procesowych, relacja między objętościami takich samych porcji żywicy świeżej oraz wysyconej będzie pozostawała względnie stała, a różnicowanie tej relacji będzie natomiast obserwowane w warunkach znacznej zmienności obciążenia adsorbentu, co ma miejsce na przykład w naczyniowym teście wielokrotnym (podrozdział 5.4).



Rys. 4.2. Zmiana objętości porcji żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC w trakcie wysycania jej pojemności [55]:

WZ – żywica w wodzie zdemineralizowanej, RM – żywica w wodzie modelowej

Tabela 4.1. Wybrane właściwości fizyczne żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC według dostępnych źródeł

Parametr	Wartość	Źródło
Średnia średnica ziarna [ $\mu\text{m}$ ]	96	[57]
	150	[15, 24, 83]
	180	[11, 20, 33, 34, 40, 50, 68, 71]
	$188 \pm 1$	[44]
	234	[31]
Zakres średnic ziaren [ $\mu\text{m}$ ]	20–50 <sup>a</sup>	[18]
	50–180	[82]
	100–150	[69]
	150–180	[48, 77, 84, 89]
	180–200	[60]
	10–200	[36]
	5–330	[44]
	30–310	[57]
Typ szkieletu	poliakrylowy makroporowaty	[77]
Główne monomery	metakrylan glicydylu (GMA) diwinylobenzen (DVB)	[3]
Gęstość szkieletu [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	1,47	[6]
Gęstość ziarna w stanie uwodnionym [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$\sim 1,15$	[50]
Gęstość nasypowa [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	$0,840 \pm 0,046$	[60]
	0,47	[46]
Zawartość suchego materiału w porcji uwodnionej żywicy [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	0,22	[6]
	0,26	[89]
	0,30	[21]
Średnia średnica porów [nm]	5,87	[67]
	16,962	[14]
Zakres średnic porów [nm]	1000–10000 <sup>b</sup>	[36]
	<10	[50]
Objętość właściwa porów [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ]	0,018408	[14]
Porowatość ziarna [ $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ]	0,77	[6]
Zawartość wody [%]	67,1	[67]
	65,0	[8, 77]
	60–65	[50]
Powierzchnia właściwa BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	21,47	[67]
	15,0	[40]
	4,34	[14]
	0,24	[69]
Czynnik magnetyczny	maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$ ) <sup>c</sup>	[3]
Porowatość międzyziarnowa żywicy w formie zsedymetowanej [%]	37,5–39,1	[28]
Stopień pęcznienia [%]	$\sim 15$ <sup>d</sup>	[55]
Temperatura rozkładu [ $^{\circ}\text{C}$ ]	$>280$ <sup>e</sup>	[52]

<sup>a</sup> Wartości z całą pewnością błędne.

<sup>b</sup> Prawdopodobnie autorzy podali błędną jednostkę miary.

<sup>c</sup> Wątpliwości w tej kwestii opisano w podrozdziale 4.3.

<sup>d</sup> Jako wzrost objętości porcji żywicy wysyczonej w wodzie naturalnej w stosunku do objętości zajmowanej przez tę samą porcję żywicy świeżej w wodzie zdemineralizowanej.

<sup>e</sup> Dotyczy materiału w stanie suchym.

Przykłady praktycznego wykorzystania danych o pęcznieniu adsorbentu przy ocenie parametrów procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym zawarto w pracy [54].

Zjawisko pęcznienia ma pewne znaczenie w kontekście powinowactwa do wiązania określonych składników wody w materiale żywicy. Żywice o szkielecie poliakrylowym pęcznią w większym stopniu niż żywice polistyrenowe, przez co są niejako bardziej „dostępne” dla makroanionów organicznych [18]. Są one również w mniejszym stopniu narażone na blokowanie przez NMO [18].

## 4.5. Zdolność jonowymienna

Zdolność jonowymienna należy bez wątpienia do najważniejszych parametrów charakteryzujących jonit [30]. Ma duże znaczenie praktyczne, ponieważ wpływa na wydajność procesu, a przez to i na koszty. Jest wyrażana całkowitą zdolnością jonowymienną oraz roboczą zdolnością jonowymienną. Całkowita zdolność jonowymienna jest miarą liczby jonów, które teoretycznie mogłyby ulec wymianie (czyli liczby grup jonoczynnych) w jednostce masy lub w jednostce objętości żywicy [4]. Z uwagi na łatwość weryfikacji w praktyce inżynierskiej częściej wykorzystuje się odniesienie do jednostkowej objętości materiału, gdy w badaniach naukowych w zależności od celu badań wykorzystywane są oba odniesienia. Wartość całkowitej zdolności jonowymiennej jonitu może być obliczona w oparciu o znajomość jego struktury chemicznej lub wyznaczona doświadczalnie, co daje wynik bliższy stanowi rzeczywistości [20]. Robocza zdolność jonowymienna jest z kolei miarą realnej, użytecznej pojemności wymiennej żywicy, dostępnej jonom obecnym w roztworze kontaktującym się z żywicą w określonych warunkach procesowych [4]. Oznacza to, że całkowita zdolność jonowymienna jest użytecznym parametrem charakteryzującym jonit jako produkt. Natomiast robocza zdolność jonowymienna nie ma już tak ściśle zdefiniowanej wartości, która zależy również od czynników niezwiązanych z cechami jonitu. Stanowi ona tę część pojemności całkowitej, która jest możliwa do wykorzystania w określonych warunkach. Te warunki to m.in. [4]: obciążenie żywicy, jej selektywność, rozmiar wymienianych jonów, sposób prowadzenia regeneracji, skład i stężenie oczyszczanego roztworu, temperatura, wymagana jakość cieczy oczyszczonej. Znane są dwa możliwe podejścia do interpretacji roboczej zdolności jonowymiennej [4]:

1. jako pojemność jonowymienna wykorzystywana do osiągnięcia zakładanego wysycenia pojemności jonitu (określanego też mianem „przebiecia”),
2. jako pojemność jonowymienna odtwarzana przy najlepszej możliwej skuteczności regeneracji osiągananej przy założonym stężeniu roztworu regenerującego.

Powyższa charakterystyka wskazuje jasno na zdecydowanie bliższy związek między warunkami eksploatacji jonitu a parametrem roboczej zdolności jonowymiennej.

Jednak na poziomie badawczym istotne są oba parametry: zdolność całkowita poprzez jej względną stabilność i bliskie relacje ze strukturą materiału oraz zdolność robocza dzięki jej związkom z praktyką stosowania wymiany jonowej.

Należałoby oczekiwać, że wartości zdolności jonowymiennej (zarówno całkowitej, jak i roboczej) będą należały do podstawowych parametrów deklarowanych przez producenta adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC (standardowo dzieje się tak w wypadku innych jonitów). Jednak zarówno w dokumentacji patentowej, charakterystykach technicznych, jak i głównych publikacjach producenta nie ma na ten temat jasnych deklaracji. Nieliczne źródła podają zbliżone wartości całkowitej zdolności jonowymiennej żywicy odniesionej do suchej masy adsorbentu jako 2,23 mmol/g<sub>sm</sub> [14] lub 2,55 mmol/g<sub>sm</sub> [67]. Przyjmując średnią wartość 2,4 mval/g<sub>sm</sub> oraz możliwy zakres gęstości nasypowej (tabela 4.1) otrzymuje się wartości całkowitej zdolności jonowymiennej odniesionej do objętości materiału zawarte w przedziale 1,2–1,9 mval/cm<sup>3</sup>. Biorąc pod uwagę typowy zakres wartości właściwy silnie zasadowym anionitom (0,9–1,4 mval/cm<sup>3</sup> [22]) wynik ten jest bardzo dobry. Istotnie mniejsze są wartości roboczej zdolności jonowymiennej. Wyznaczona zgodnie z metodyką dla żywic granulowanych [41] wartość roboczej zdolności jonowymiennej żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC wyniosła około 0,4 mval/cm<sup>3</sup> [47]. W pracy [34] wskazano wartość 0,44 mval/cm<sup>3</sup>. Jednak najczęściej w literaturze podaje się wartość 0,52 mval/cm<sup>3</sup> [8, 10, 60, 77]. Niestety nie ma pewności co do zgodności metodycznej tych analiz.

Silnie zasadowe żywice anionowymienne są ogólnie biorąc mniej wydajne od silnie kwasowych materiałów kationowymiennych. Wartości ich roboczych zdolności jonowymiennych mieszczą się w granicach 0,4–0,9 mval/cm<sup>3</sup>, gdy w wypadku żywic kationowymiennych są to wartości z przedziału 0,6–1,7 mval/cm<sup>3</sup> [22]. Na podstawie powyższych wartości żywicę MIEX<sup>®</sup>DOC można zakwalifikować jako materiał o stosunkowo małej wartości roboczej zdolności jonowymiennej. Jednak w wypadku usuwania substancji organicznych ograniczenie pojemności żywicy wcale nie musi wynikać z wartości roboczej zdolności jonowymiennej. Ograniczenie to może stanowić również przestrzeń, w której gromadzą się usuwane substancje oraz wzajemne oddziaływania między nimi [27]. Również sama wartość zdolności jonowymiennej nie stanowi w tym wypadku tak kluczowej cechy jonitu, jak w wypadku usuwania anionów nieorganicznych.

Substancje organiczne cechują duże masy cząsteczkowe, duże zróżnicowanie rozmiaru cząsteczek oraz różnorodny rozkład ładunku, a także zmienność właściwości elektrycznych w zależności od cech środowiska (np. od wartości pH). Trudno zatem o wytypowanie wzorca, który dałby miarodajną informację o pojemności żywicy na usuwane zanieczyszczenia tego rodzaju. Zakładając wartość roboczej zdolności jonowymiennej (0,5 mval/cm<sup>3</sup>) oraz przeciętną według różnych danych z literatury [9, 21, 51, 64, 76, 77] zawartość zdysocjowanych grup funkcyjnych w cząsteczce NMO (8 mval/gC przy założeniu, że węgiel stanowi 50% masy cząsteczki), możemy określić maksymalne usuwanie RWO jako 0,625 gC/cm<sup>3</sup> (62,5 mgC/cm<sup>3</sup>). Tak duża war-

tość wynika z powiązania relatywnie dużej masy związku z małym ładunkiem, przeciwnie do anionów nieorganicznych. Jednak usuwanie obliczonej ilości RWO w jednostce objętości adsorbentu jest praktycznie nieosiągalne. Badania dowodzą [21, 77], że składniki organiczne zajmują kilkanaście procent pojemności żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC. Mają zatem mniejszościowy udział w wymianie jonów, ale dominujący pod względem związanej z adsorbentem masy związków.

W autorskich niepublikowanych badaniach weryfikowano wartość adsorpcji RWO w skrajnych warunkach zawartości NMO lub obciążenia żywicy, które sprzyjają uzyskiwaniu dużych wartości adsorpcji odniesionej do objętości adsorbentu, czyli dużemu wykorzystaniu zdolności wymiennej. W dwóch próbach prowadzonych do uzyskania wartości krotności wymiany  $2000 \text{ dm}^3/\text{dm}^3$  oraz przy zawartości RWO w wodzie surowej  $7,36 \text{ mgC}/\text{dm}^3$  i  $15,4 \text{ mgC}/\text{dm}^3$  uzyskano wartości adsorpcji wynoszące odpowiednio  $8,5 \text{ mgC}/\text{cm}^3$  oraz  $19,0 \text{ mgC}/\text{cm}^3$ . W próbie prowadzonej do wartości krotności wymiany  $15\,000 \text{ dm}^3/\text{dm}^3$  i zawartości RWO w wodzie surowej  $9,1 \text{ mgC}/\text{dm}^3$  uzyskano wartość adsorpcji wynoszącą  $28 \text{ mgC}/\text{cm}^3$ . Wyniki z tych trzech prób szacunkowo odpowiadają wykorzystaniu pojemności adsorbentu w części wynoszącej 13,6–44,8%. Tylko pierwsza z prób jest bliska realnym warunkom prowadzenia procesu, stąd uzyskany wynik (13,6%) pozostaje w zgodzie z wynikami innych badań [21, 77]. Wyniki pozostałych prób pokazują jednak, że granice standardowych możliwości procesu mogą być przekraczane.

Aniony organiczne są szczególną formą jonów (choćby z uwagi na ich wielkość), a mechanizm ich zatrzymywania przez jonit jest złożony i nie ogranicza się do wymiany jonowej. Stąd zdolność jonowymienna wyznaczana w standardowej procedurze (z NaOH) nie będzie pełną miarą potencjału usuwania tych składników z wody. W analizie metody bazującej na parametrach procesu wartość zdolności jonowymiennej nie odgrywa znaczącej roli. Nie została uwzględniona w grupie parametrów procesu związanych z jego eksploatacją. Pośrednie znaczenie zdolności jonowymiennej dla opisu procesu wynika z jej związku z ładunkiem wymienianych jonów, co znajduje wyraz w wartościach parametrów procesu. Szacunkowa wartość pojemności żywicy może też być wykorzystywana w ocenie stopnia jej wyczerpania. Istotnie większe znaczenie wiąże roboczą zdolność jonowymienną z zagadnieniami modelowania matematycznego procesu (podrozdział 7.13).

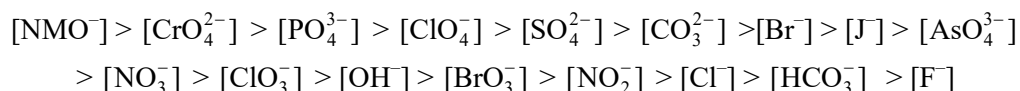
## 4.6. Selektywność i szereg wymiany

Selektywność jest immanentną cechą wymiany jonowej i jonitów [32]. MIEX<sup>®</sup>DOC jako żywica anionowymienna usuwa aniony zawarte w roztworze, w którym się znajduje, wymieniając je na jony ruchliwe, którymi najczęściej są aniony chlorkowe ( $\text{Cl}^-$ ). Selekcja cech anionitu pod kątem preferencyjnego usuwania makroanionów organicz-

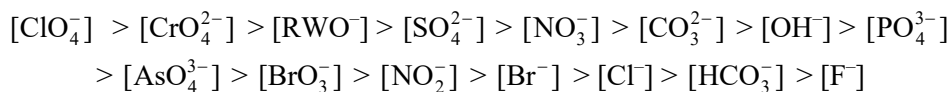


nych została opisana w rozdziale 2. Przeznaczenie żywicy do usuwania anionowych substancji organicznych nie oznacza, że usuwanie innych anionów nie jest możliwe. Ostateczny efekt separacyjny jest wynikiem konkurencji jonów roztworu w dążeniu do centrów aktywnych jonitu. Wymiernym obrazem tej konkurencji są wartości współczynników selektywności, które pozwalają na ustalenie hierarchii usuwanych jonów w postaci tzw. szeregu wymiany. Szeregi wymiany mogą uwzględniać mniejszy lub większy zakres konkurujących jonów. Informacje, które niosą, z reguły odzwierciedlają warunki wymiany przy użyciu świeżego jonitu.

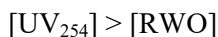
Rozbudowane szeregi wymiany dla żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC nie są w literaturze często prezentowane. Nie zawsze też wykazują zgodność. Kabsch-Korburowicz [42] prezentowała szereg wymiany w postaci:



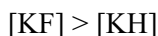
Hans i współpracownicy [31] widzą inne ukształtowanie tego szeregu:



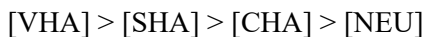
Za pomocą szeregu wymiany możliwe jest także charakteryzowanie preferencji adsorbentu w usuwaniu poszczególnych frakcji NMO, które udaje się wyróżnić. Autorzy badań często wskazują na przewagę w usuwaniu substancji organicznych wykazujących absorbancję w nadfiolecie [26, 59, 61, 65, 81, 87] lub barwę [53]:



a także preferencyjne usuwanie kwasów fulwowych (KF) w stosunku do kwasów humusowych (KH) [26]:



Klasyczne metody frakcjonowania [49] pozwalają na określenie hierarchii separacyjnej odniesionej do głębszych cech strukturalnych NMO [75]:



gdzie:

- VHA – silnie hydrofobowa frakcja NMO,
- SHA – słabo hydrofobowa frakcja NMO,
- CHA – obdarzona ładunkiem frakcja hydrofobowa NMO,
- NEU – neutralna hydrofilowa frakcja NMO.

Tabela 4.2. Wybrane właściwości chemiczne żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC według dostępnych źródeł

Parametr	Wartość	Źródło
Rodzaj grupy funkcyjnej	czwartorzędowa grupa amoniowa (trimetyloaminowa grupa funkcyjna)	[7, 60]
Typ anionitu silnie zasadowego	1	[42]
Zakres pH, –	1–14	[50]
Całkowita zdolność jonowymienna [mmol/g <sub>sm</sub> ]	2,23	[14]
	2,55	[67]
Całkowita zdolność jonowymienna [mmol/cm <sup>3</sup> ]	0,58	[82]
Robocza zdolność jonowymienna [mmol/g <sub>sm</sub> ]	brak danych	–
Robocza zdolność jonowymienna [mmol/cm <sup>3</sup> ]	0,44	[34]
	0,52	[8, 10, 60, 77]
Selektywność	opisana szeregiem wymiany	podrozdział 4.6
Wykorzystywane współjonny	Cl <sup>-</sup> OH <sup>-</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	m.in. [5, 7, 57, 88] [42] [65, 81] [65]
Główne przeciwjony	[RWO <sup>-</sup> ], [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], [NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], [HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ], [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ], [Br <sup>-</sup> ]	–

Hierarchia selektywności jonitu nie jest cechą niezmienną. Rokicki i Boyer [65] potwierdzili stały porządek szeregu wymiany dla czterech różnych współjonów (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), ale zauważyli też małe zmiany zachodzące wraz z kolejnymi regeneracjami. Efekt ten potwierdzono wyraźnie w pracy [81]. Z danych tych można wnosić, że wraz z czasem eksploatacji adsorbentu i wielokrotnym powtarzaniem cykli pracy i regeneracji, spada konkurencyjność jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [81] (podrozdział 7.10.1). Możliwe że dotyczy to również innych anionów nieorganicznych. Selektywność wiąże się również z kwestią wypierania jonów z miejsc aktywnych w cyklu pracy żywicy, co może być na przykład skutkiem zmian chemicznych po stronie roztworu lub po stronie adsorbentu. Zjawisko to nie znajduje bezpośredniego odzwierciedlenia w szeregu wymiany, jednak ma wpływ na efekt separacyjny procesu.

Hu i wsp. [35] oceniając wartości współczynników selektywności [10, 35] podkreślają lepszą selektywność żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC wobec NMO w porównaniu z innymi badanymi żywicami anionowymiennymi, w tym również o szkieletcie poliakrylowym. Według [20] z uwagi na wyraźną selektywność żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC w stosunku do makroanionów organicznych ich jedynym realnym konkurentem w procesie wymiany w warunkach oczyszczania wody są aniony siarczanowe(VI), co nie jest wyjątkiem wśród anionitów [72].

Praktyczne znaczenie selektywności wymiany jonów w procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej ujęto w podrozdziale 7.11.6. Szczegółowe dane o właściwościach chemicznych żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC zestawiono w tabeli 4.2.

## 4.7. Możliwości utylizacji

Zużyte materiały eksploatacyjne wykorzystywane w procesach oczyszczania wody podlegają unieszkodliwieniu stosownie do stopnia ich uciążliwości. Podatność na utylizację stanowi jedną z istotnych cech materiału, wpływających na potencjał jego stosowania.

Żywice proszkowe, w odróżnieniu od jonitów o większych ziarnach, eksploatowanych w formie złóż stacjonarnych, stwarzają szczególny problem już na etapie kontroli ich migracji w układzie oczyszczania wody. Pomimo stosowania wielu zabiegów zmierzających do zatrzymania adsorbentu w obiegu reaktora [78, 79], niewielka część żywicy jest systematycznie tracona i trafia zarówno do osadu koagulacyjnego, jak i do popłuczyn z filtrów lub retentatu oraz popłuczyn z procesów separacji membranowej. Utrata części żywicy stanowi istotny problem zarówno od strony kosztów procesu, jak i z uwagi na możliwość jej przenikania do układu technologicznego oraz wody oczyszczonej. O ile pierwotnie straty adsorbentu szacowano na 3–5 dm<sup>3</sup>/1000 m<sup>3</sup> oczyszczonej wody [70], to opatentowane niedawno rozwiązanie separacji magnetycznej anionitu unoszonego wraz ze strumieniem wody oczyszczonej pozwalają na ograniczenie efektu strat do wartości poniżej 1 dm<sup>3</sup>/1000 m<sup>3</sup>, a nawet poniżej 0,1 dm<sup>3</sup>/1000 m<sup>3</sup> [78, 79]. Bariera magnetyczna stanowi prawdopodobnie najwyższy dostępny obecnie poziom zabezpieczenia reaktora przed utratą adsorbentu.

Można przyjąć, że skuteczne metody zatrzymywania żywicy w reaktorze wraz z barierą w postaci kolejnych procesów oczyszczania wody (np. koagulacja z filtracją) stanowią wystarczające zabezpieczenie przed przenikaniem syntetycznego adsorbentu do systemu wodociągowego. Jednak szczątkowe ilości żywicy będą zawsze stanowiły składnik odpadów z procesów oczyszczania wody (osady, popłuczyny, itp.), wpływając na możliwości ich unieszkodliwiania. Zagrożenia związane z obecnością materiału żywicy w odpadach z procesów oczyszczania wody następujących po wymianie anionowej są trudne do całkowitego wyeliminowania.

Innym zagadnieniem jest żywotność adsorbentu pozostającego w obiegu reaktora, rozumiana jako zachowanie funkcji technologicznej poprzez utrzymywanie akceptowalnej skuteczności separacyjnej z uwagi na usuwane zanieczyszczenia. Irving [39] ocenia, że żywotność wymienniczy jonowych nie powinna być mniejsza niż 4–6 lat. Kabsch-Korbutowicz [42] w wypadku żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC sugeruje czas około 5 lat, wymieniając jednocześnie szereg czynników eksploatacyjnych, które mogą prowadzić do skrócenia tego czasu. Autorka [42] podaje przykład zakładu oczyszczania wody o wydajności 82 000 m<sup>3</sup>/d, w którym stosowanie procesu magnetycznej wymiany anionowej wiązało się z koniecznością utylizacji około 200 m<sup>3</sup> żywicy w ciągu 5 lat. Reaktory takiej instalacji mogą zawierać około 20 m<sup>3</sup> żywicy magnetycznej, co oznacza, że biorąc pod uwagę straty adsorbentu, czas jego wyko-

rzystania nie mógł przekroczyć 6 miesięcy. Jak już wspomniano, w tej samej pracy [42] wskazuje się, że żywica MIEX<sup>®</sup>DOC powinna z niezmienną skutecznością pracować w układzie technologicznym przez co najmniej 5 lat. Dane te są ze sobą znacząco rozbieżne.

Funkcjonalna trwałość adsorbentu oraz jego utrata pozostają w związku eksploatacyjnym. Przy jednostkowej stracie adsorbentu wynoszącej 1 dm<sup>3</sup>/1000 m<sup>3</sup> oczyszczanej wody utrata zawartości standardowego reaktora nastąpiłaby w czasie mniejszym niż rok (ok. 280 dni). Zwiększenie tego czasu do pięciu lat byłoby możliwe dopiero przy uzyskaniu jednostkowej wartości straty żywicy wynoszącej około 0,15 dm<sup>3</sup>/1000 m<sup>3</sup>. Biorąc powyższe pod uwagę można przypuszczać, że problem utraty adsorbentu z obiegu reaktora będzie miał większe znaczenie dla gospodarowania żywicą magnetyczną niż potrzeba unieszkodliwiania wsadów reaktora. Tym bardziej że straty żywicy muszą być na bieżąco uzupełniane, co skutkuje zróżnicowaniem wieku poszczególnych ziaren. Dotychczas nie opracowano metody rozdziału ziaren według wieku lub stopnia ich degradacji. Potrzeba unieszkodliwienia wsadu reaktora może wystąpić zwłaszcza wtedy, gdy degradacja żywicy postępuje szybciej niż powinna i/lub utrata żywicy następuje znacząco wolniej niż w tempie opisanym w literaturze.

Katalog odpadów [66] sytuuje „nasycone lub zużyte żywice jonowymienne” pochodzące z procesów oczyszczania wody (kod 19 09 05) poza grupą odpadów niebezpiecznych. W związku z tym mogą być one przekształcane i utylizowane bez szczególnych ograniczeń, które dotyczą takich samych materiałów pochodzących z innych rodzajów działalności, związanych ze specyfiką oczyszczanego medium, którym mogą być również ścieki komunalne (kod 19 08 06\*) lub przemysłowe (kod 11 01 16\*). Kabsch-Korbutowicz [42] wskazuje na następujące sposoby utylizacji zużytej żywicy proszkowej wykorzystywanej do oczyszczania wody:

- wykorzystanie w formie dodatku przy produkcji tworzyw sztucznych,
- przekształcenie termiczne w procesie spalania,
- wykorzystanie w formie dodatku w procesie koksowania węgla,
- wykorzystanie jako surowca przy wytwarzaniu węgla aktywnego.

Na temat częstości koniecznych wymian wsadu żywic magnetycznych w reaktorach oczyszczania wody wiadomo niewiele. Mogą one wynikać zarówno z fizycznej degradacji materiału, jak i istotnej utraty zdolności wymiennej po wielu cyklach regeneracji (taki efekt potwierdzają badania [65, 81]). Z drugiej strony wsad reaktora jest na bieżąco uzupełniany w celu wyrównywania strat. Zawartość reaktora obejmuje zatem ziarna adsorbentu o zróżnicowanym wieku. W tej sytuacji decyzja o wymianie wsadu powinna być motywowana względami technologicznymi i ekonomicznymi, które mają bardzo indywidualny charakter.

## Literatura do rozdziału 4

- [1] ADAMSKI W., MOŁCZAN M., *Modelowanie fluidyzacji magnetycznej żywicy jonowymiennej MIEX<sup>®</sup> w układzie oczyszczania wody*, Ochrona Środowiska, 2014, tom 36, nr 4, 9–14.
- [2] ANDERSON R.E., *Ion-exchange separation*, [w:] *Handbook of Separation Techniques for Chemical Engineers*, 3<sup>rd</sup> Edition, ed. P.A. Schweitzer, McGraw-Hill, New York 1996.
- [3] BALLARD M.J., ELDRIDGE R.J., BATES J.S., *Polymer beads and method for preparation thereof*. Patent US 6,171,489 B1, 09.01.2001.
- [4] BENEFIELD L.D., JUDKINS J.F., WEAND B.L., *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey 1982.
- [5] BOYER T.H., GRAF K.C., COMSTOCK S.E.H. TOWNSEND T.G., *Magnetic ion exchange treatment of stabilized landfill leachate*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, No. 9, 1220–1227.
- [6] BOYER T.H., MILLER C.T., SINGER P.C., *Modeling the removal of dissolved organic carbon by ion exchange in a completely mixed flow reactor*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 8–9, 1897–1906.
- [7] BOYER T.H., *Removal of dissolved organic matter by magnetic ion exchange resin*, Water Pollution: Current Pollution Reports, 2015, Vol. 1, No. 3, 142–154.
- [8] BOYER T.H., *Removal of natural organic matter by anion exchange: Multiscale experimentation and mathematical modeling*, PhD dissertation at University of North Carolina, Chapel Hill, 2008.
- [9] BOYER T.H., SINGER P.C., *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, 2865–2876.
- [10] BOYER T.H., SINGER P.C., *Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange*, Environmental Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 2, 608–613.
- [11] CADEE K., O'LEARY B., SMITH P., SLUNJSKI M., BOURKE M., *World's first magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) water treatment plant to be installed in Western Australia*, [w:] 2000 AWWA Annual Conference, Denver, Colorado, 2000.
- [12] CAMPOS C., MARINAS B.J., SNOEYINK V.L., BAUDIN I., LAINE J.M., *PAC-membrane filtration process I: model development*, Journal Environmental Engineering ASCE, 2000, Vol. 126, No. 2, 97–103.
- [13] CHEN J.P., YANG L., NG W.J., WANG L.K., THONG S.-L., *Ion Exchange*, [w:] *Handbook of Environmental Engineering*, Vol. 4: *Advanced Physicochemical Treatment Processes*, eds. L.K. Wang, Y.-T. Hung, N.K. Shammas, Totowa, NJ, The Humana Press Inc., 2004, 261–292.
- [14] CHEN W., LIU Y., LIU C., *Preparation and use of magnetic poly(glycidyl methacrylate) resin in drinking water treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, Vol. 130, No. 1, 106–112.
- [15] CHOW C., COOK D., DRIKAS M., *Evaluation of magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup>) and alum treatment for formation of disinfection by-products and bacterial regrowth*, Water Science and Technology: Water Supply, 2002, Vol. 2, No. 3, 267–274.
- [16] CLIFFORD D.A., *Ion exchange and inorganic adsorption*, [w:] *Water Quality and Treatment: A handbook of community water supplies*, 5<sup>th</sup> Edition, ed. D.L. Raymond, McGraw-Hill, New York 1999.
- [17] CLIFFORD D.A., *Ion exchange and inorganic adsorption*, [w:] *Water Quality and Treatment: A handbook of community water supplies*, 4<sup>th</sup> Edition, ed. F.W. Pontius, McGraw-Hill, New York 1990.
- [18] CLIFFORD D.A., SORG T.J., GHURYE G.L., *Ion exchange and adsorption of inorganic contaminants*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6<sup>th</sup> Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, New York 2011.
- [19] COLLINSON D., *Methods in Rock Magnetism and Palaeomagnetism: Techniques and instrumentation*, Springer Science & Business Media B.V., 2013, Softcover reprint of the original 1<sup>st</sup> edition 1983.

- [20] CRITTENDEN J.C., TRUSSEL R.R., BORCHARDT J.H., HOWE K.J., *Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [21] CROMPHOUT J., VERDICT L., MARTIN E., VANHOUCKE R., VANHULLEBUSCH T., *Comparison between magnetic ion exchange resin-ultrafiltration and enhanced coagulation–filtration for the treatment of an NOM loaded surface water*, Water Science and Technology: Water Supply, 2008, Vol. 8, No. 6, 643–651.
- [22] DE DARDEL F., ARDEN T.V., *Ion Exchangers*, [w:] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, 2002.
- [23] DOBLIN C., *Preliminary settling tests of MIEX<sup>®</sup> resin beads*, An internal CSIRO-Orica report, 2000.
- [24] DRIKAS M., MORRAN J.Y., PELEKANI C., HEPPLWHITE C., BURSIL D.B., *Removal of natural organic matter – a fresh approach*, Water Science and Technology: Water Supply, 2002, Vol. 2, No. 1, 71–79.
- [25] DYER A., *Ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter I: Overviews*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 156–173.
- [26] FEARING D.A., BANKS J., GUYETAND S., EROLES C.M., JEFFERSON B., WILSON D., HILLIS P., CAMBELL A.T., PARSONS S.A., *Combination of ferric and MIEX<sup>®</sup> for the treatment of a humic rich water*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 10, 2551–2558.
- [27] GIBSON A., GOLUBOVIC S., *MIEX Gold resin: Demonstration at Aireys Inlet*, Water: Journal of Australian Water Association, 2015, Vol. 42, No. 2, 50–52.
- [28] GIBSON A., Informacja ustna, IXOM Watercare, 2015.
- [29] GIERAK A., *Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej*, Ochrona Środowiska, 1997, tom 19, nr 2, 19–27.
- [30] GOLDEN L.S., *Ion exchange resins: Characterization of*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter III: Practical Applications*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 3172–3179.
- [31] HANS R., SENANAYAKE G., DHARMASIRI L.C.S., MATHES J.A.P., KIM D.J., *A preliminary batch study of sorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions by a magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) resin and determination of film/pore diffusivity*, Hydrometallurgy, 2016, Vol. 164, 208–218.
- [32] HARJULA R., *Theory of ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter II: Methods and Instrumentation / Ion Exchange*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 1651–1661.
- [33] HSU S., SINGER P.C., *Application of anion exchange to control NOM interference on lime softening*, Journal AWWA, 2009, Vol. 101, No. 6, 85–94.
- [34] HSU S., SINGER P.C., *Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange*, Water Research, 2010, Vol. 44, No. 7, 2133–2140.
- [35] HU Y., FOSTER J., BOYER T.H., *Selectivity of bicarbonate-form anion exchange for drinking water contaminants: Influence of resin properties*, Separation and Purification Technology, 2016, Vol. 163, 128–139.
- [36] HUANG H., CHO H.H., SCHWAB K.J., JACANGELO J.G., *Effects of magnetic ion exchange pretreatment on low pressure membrane filtration of natural surface water*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 17, 5483–5490.
- [37] INDARAWIS K., BOYER T.H., *Alkaline earth metal cation exchange: effect of mobile counterion and dissolved organic matter*, Environmental Science and Technology (Supporting info), 2012, Vol. 46, No. 8, ([http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/es204289c/suppl\\_file/es204289c\\_si\\_001.pdf](http://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/es204289c/suppl_file/es204289c_si_001.pdf)), [dostęp: 20.12.2015].
- [38] INDARAWIS K., BOYER T.H., *Alkaline earth metal cation exchange: effect of mobile counterion and dissolved organic matter*, Environmental Science and Technology, 2012, Vol. 46, No. 8, 4591–4598.
- [39] IRVING J., *Water treatment: Overview: Ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter III: Practical Applications*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 4469–4477.

- [40] JHA A.K., BOSE A., DOWNEY J.P., *Removal of As(V) and Cr(Vi) ions from aqueous solution using a continuous, hybrid field-gradient magnetic separation device*, Separation Science and Technology, 2006, Vol. 41, No. 15, 3297–3312.
- [41] Jonity. Metody badań. Oznaczanie użytkowej zdolności wymiennej anionitów, PN-93/C-04860-14.
- [42] KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 31, nr 1, 11–18.
- [43] KAMIŃSKI M., *Chromatografia jonowymienna i jonowa*, [w:] *Chromatografia cieczowa*, Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego, Gdańsk, 2004.
- [44] KIM H.-W., OH H.-S., KIM S.-R., LEE K.-B., YEON K.-M., LEE C.-H., KIM S., LEE J.-K., *Microbial population dynamics and proteomics in membrane bioreactors with enzymatic quorum quenching*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, Vol. 97, No. 10, 4665–4675.
- [45] KOWAL A.L., ŚWIDERSKA-BRÓŹ M., *Oczyszczanie wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław, 1996.
- [46] KOWALSKA I., *Regeneracja żywic jonowymiennych stosowanych do separacji anionowych substancji powierzchniowo czynnych*, Ochrona Środowiska, 2012, Vol. 34, No. 2, 39–42.
- [47] KOWALSKA I., *Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej*, Ochrona Środowiska, 2009, Vol. 31, No. 1, 25–29.
- [48] LANGE R., TATTERSALL J., BOTICA C., SMITH P., *Design and construction of the world's first large scale MIEX<sup>®</sup> water treatment plant*, [w:] 19<sup>th</sup> Federal AU Water Association Convention, Canberra, Australia, 2001.
- [49] LEENHEER J.A., CROUE J.P., *Characterizing aquatic dissolved organic matter*, Environmental Science and Technology, 2003, Vol. 37, No. 1, 18A–26A.
- [50] LIU C., ZHU L., ZHANG G., WANG J., DENG Y., CHEN W., *Removal of nitrate from ground water by MIEX resins*, Fresenius Environmental Bulletin, 2016, Vol. 25, No. 1, 316–324.
- [51] MERGEN M.R.D., *Impact of magnetic resin on DOC removal and downstream water treatment processes*, PhD Thesis, Centre for Water Science, Cranfield University, Bedfordshire, UK, 2008.
- [52] *MIEX<sup>®</sup>DOC resin: Material Safety Data Sheet*, Orica Advanced Water Technologies, Ascot Vale, Australia, 2004.
- [53] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX<sup>®</sup> do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 2, 23–26.
- [54] MOŁCZAN M., *Proces magnetycznej wymiany anionowej w zadaniach (w opracowaniu)*.
- [55] MOŁCZAN M., *Wpływ zjawiska pęcznienia na pomiar dawki żywicy jonowymiennnej MIEX<sup>®</sup>*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 35, nr 2, 9–13.
- [56] NAJM I.N., *Mathematical modeling of PAC adsorption processes*, Journal AWWA, 1996, Vol. 88, No. 10, 79–89.
- [57] NGUYEN T.V., ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., KANADASMY J., MATHES P., *Removal of organic matter from effluents by magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>)*, Desalination, 2011, Vol. 276, No. 1–3, 96–102.
- [58] PEDIT J.A., MILLER C.T., *Heterogeneous sorption processes in surface systems. 2. Diffusion modeling approaches*, Environmental Science and Technology, 1995, Vol. 29, No. 7, 1766–1772.
- [59] PHETRAK A., LOHWACHARIN J., SAKAI H., MURAKAMI M., OGUMA K., TAKIZAWA S., *Simultaneous removal of dissolved organic matter and bromide from drinking water source by anion exchange resins for controlling disinfection by-products*, Journal of Environmental Sciences, 2014, Vol. 26, No. 6, 1294–1300.
- [60] PHETRAK A., LOHWACHARIN J., TAKIZAWA S., *Analysis of trihalomethane precursor removal from sub-tropical reservoir waters by a magnetic ion exchange resin using a combined method of chloride concentration variation and surrogate organic molecules (Supplementary data)*, Science of the Total Environment, 2016, Vol. 539, 165–174.

- [61] PHETRAK A., LOHWACHARIN J., TAKIZAWA S., *Analysis of trihalomethane precursor removal from sub-tropical reservoir waters by a magnetic ion exchange resin using a combined method of chloride concentration variation and surrogate organic molecules*, Science of the Total Environment, 2016, Vol. 539, 165–174.
- [62] PHILIPPOVA O., BARABANOVA A., MOLCHANOV V., KOHOKHLOV A., *Magnetic polymer beads: Recent trends and developments in synthetic design and applications*, European Polymer Journal, 2011, Vol. 47, No. 7, 542–559.
- [63] RAJCA M., BRAY R.T., SOKOŁOWSKA A., KULBAT E., *Investigation of MIEX<sup>®</sup> resin sedimentation in the aspect of particle sizes remaining in the supernatant*, Desalination and Water Treatment, 2018, Vol. 128, 430–436.
- [64] RECKHOW D.A., SINGER P.C., MALCOLM R.L., *Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations*, Environmental Science and Technology, 1990, Vol. 24, No. 11, 1655–1664.
- [65] ROKICKI C.A., BOYER T.H., *Bicarbonate-form anion exchange: affinity, regeneration, and stoichiometry*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 3, 1329–1337.
- [66] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów, Dziennik Ustaw 2014, poz. 1923.
- [67] SHUANG C., LI P., ZHOU Q., ZHANG M., ZHOU Y., *Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 14, 4417–4426.
- [68] SINGER P.C., SCHNEIDER M., EDWARDS-BRANDT J., BUDD G.C., *MIEX for removal of DBP precursors: Pilot-plant findings*, Journal AWWA, 2007, Vol. 99, No. 4, 128–139.
- [69] SINHA S., AMY G., YOON Y., HER N., *Arsenic removal from water using various adsorbents: magnetic ion exchange resins, hydrous iron oxide particles, granular ferric hydroxide, activated alumina, sulfur modified iron, and iron oxide-coated microsand*, Environmental Engineering Research, 2011, Vol. 16, No. 3, 165–173.
- [70] SLUNJSKI M., BIŁYK A., CELER K., *Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX<sup>®</sup>*, Ochrona Środowiska, 2004, tom 26, nr 2, 11–14.
- [71] SLUNJSKI M., CADEE K., TATTERSALL J., *MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process*, [w:] Proceedings Aquatech, Amsterdam 2000.
- [72] TAN Y., KILDUFF J.E., *Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins*, Water Research, 2007, Vol. 41, No. 18, 4211–4221.
- [73] TCHOBANOGLIOUS G., SCHROEDER E.D., *Water Quality*, Addison-Wesley Publishing Company, Reading (MA), 1987.
- [74] TRAEIGNER U.K., SUIDAN M.T., KIM B.R., *Considering age and size distribution of activated-carbon particles in a completely-mixed adsorber at steady state*, Water Research, 1996, Vol. 30, No. 6, 1495–1501.
- [75] URBANOWSKA A., KABSCH-KORBUTOWICZ A., *The properties of NOM particles removed from water in ultrafiltration, ion exchange and integrated processes*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, 13453–13461.
- [76] VAN LOON G.W., DUFFY S.J., *Environmental Chemistry. A Global Perspective*, Chapter 12, [w:] *Organic matter in water*, Oxford University Press, Oxford 2005.
- [77] VERDICT L., CLOSSET W., D'HAESELEER V., CROMPHOUT J., *Applicability of ion exchange for NOM removal from a sulfate-rich surface water incorporating full reuse of the brine*, Water Science and Technology: Water Supply, 2012, Vol. 12, No. 6, 878–887.
- [78] VERO G.M., BROWNE A.M., *Magnetic resin separator*, Patent US 8,623,216 B2, 07.01.2014.
- [79] VERO G.M., PRICE A. RITCHIE C.B., *Water polishing process*, Patent US 9,011,693 B2, 21.04.2015.



- [80] WACHINSKI A.M., ETZEL J.E., *Environmental Ion Exchange: Principles and Design*, Lewis Publishers, USA, 1997.
- [81] WALKER K.M., BOYER T.H., *Long-term performance of bicarbonate-form anion exchange: Removal of dissolved organic matter and bromide from the St. Johns River, FL, USA*, *Water Research*, 2011, Vol. 45, No. 9, 2875–2886.
- [82] WANG Q., MA Y., LI A., WANG J., MA R., *Study on the removal of dissolved organic matters in the raw water by a new magnetic anion-exchange resin*, *Desalination and Water Treatment*, 2016, Vol. 57, No. 2, 572–581.
- [83] WARTON B., HEITZ A., ZAPPIA L.R., FRANZMANN P.D., MASTERS D., JOLL C.A., ALESSANDRINO M., ALLPIKE B., O’LEARY B., KAGI R.I., *Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility*, *Journal AWWA*, 2007, Vol. 99, No. 1, 89–101.
- [84] WERT E.C., EDWARDS-BRANDT J.C., SINGER P.C., BUDD G.C., *Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEX)<sup>®</sup> pretreatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation*, *Ozone: Science and Engineering*, 2005, Vol. 27, No. 5, 371–379.
- [85] WOHLFARTH E.P., *Ferromagnetic materials*, North-Holland Publishing, Amsterdam 1980.
- [86] WU S.C., GSCHWEND P.M., *Numerical modeling of sorption kinetics of organic compounds to soil and sediment particles*, *Water Resources Research*, 1988, Vol. 24, No. 8, 1373–1383.
- [87] XU Z., JIAO R., LIU H., WANG D., CHOW C.W.K., DRIKAS M., *Hybrid treatment process of using MIEX and high performance composite coagulant for DOM and bromide removal*, *Journal of Environmental Engineering ASCE*, 2013, Vol. 139, No. 1, 79–85.
- [88] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., NGUYEN H., *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, 85–93.
- [89] ZHOU Y., SHUANG C.D., ZHOU Q., ZHANG M.C., HUI P., LI A.M., *Preparation and application of a novel magnetic anion exchange resin for selective nitrate removal*, *Chinese Chemical Letters*, 2012, Vol. 23, No. 7, 813–816.



## **5. Metody badań procesu**

W badaniach procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych są wykorzystywane zarówno standardowe, jak i tworzone doraźnie procedury badawcze. W miarę usystematyzowane postępowania badawcze pozwalają na dokonanie prostych ocen procesu, w sposób pozwalający na ich odniesienie do wyników uzyskanych w innych procedurach tego samego rodzaju. Badania mogą być prowadzone w skali laboratoryjnej, pilotowej, demonstracyjnej lub technicznej.

Badania laboratoryjne stanowią pierwszy etap testów procesu. Z reguły, choć nie zawsze, realizowane są w układzie porcjowym. Podczas ich prowadzenia dużą wagę przywiązuje się do zapewnienia ścisłej kontroli procesu. Testy laboratoryjne mogą wносить zarówno dużą wartość naukową, jak i wdrożeniową. Stanowią pierwsze sito określające kierunki dalszych działań.

Badania pilotowe są zdecydowanie ukierunkowane na aspekt wdrożeniowy. Służą weryfikacji przydatności metody oraz określeniu parametrów instalacji technicznej. Umożliwiają poszerzenie wiedzy zdobytej w badaniach laboratoryjnych. Kontrola procesu nie jest już tak ścisła, jak w wypadku badań laboratoryjnych, choćby z uwagi na zmienność surowca. Ich bardziej zaawansowaną odmianą są badania demonstracyjne, których prowadzenie wykazuje największą możliwą zgodność z warunkami skali technicznej.

Istnieje też możliwość prowadzenia prac badawczych w oparciu o instalacje w skali technicznej. W tym wypadku możliwości ingerencji w parametry procesowe są ograniczone z uwagi na konieczność dochowania reżimu technologicznego i zapewnienia jakości produktu w czynnej instalacji. Niemniej jednak mimo ograniczonego zakresu technologicznego, ich niepodważalną wartość stanowią skala prowadzenia procesu oraz możliwość uwzględnienia wszystkich aspektów związanych z eksploatacją instalacji, w tym również kosztów związanych z poszczególnymi operacjami.

### **5.1. Przygotowanie żywicy**

Prowadzenie badań z adsorbentami wiąże się często z koniecznością ich stosownego przygotowania. Jest tak również w wypadku żywicy magnetycznej. Kwestia ta,

mimo że istotna, jest jednak regularnie pomijana w publikacjach. Dlatego zostaną tu przytoczone reguły wypracowane przez autora, niekiedy tylko poddane dyskusji z innymi badaczami zajmującymi się tym tematem.

Czy sposób przygotowania żywicy zależy od rodzaju badania, któremu będzie poddana? Tak i nie. Tak, ponieważ specyfika badań wymaga niekiedy jej odmiennego traktowania przed lub podczas badań. Nie, ponieważ niezależnie od procedur badawczych żywica powinna być poddana pewnym standardowym operacjom przygotowawczym. Jednak w obu wypadkach można wskazać wspólne reguły postępowania.

**Reguła 1. Nie prowadzi się badań z wykorzystaniem żywicy „fabrycznie świeżej”.**

Próbki żywicy pochodzące z różnych serii produkcyjnych może cechować pewne zróżnicowanie właściwości, od wartości roboczej zdolności jonowymiennej do zdolności aglomeracyjnych. Jest to cecha wielu produktów, których procesy produkcyjne nie są w pełni powtarzalne. Minimalizacja tego efektu z reguły leży poza możliwościami użytkownika. Są jednak i takie odstępstwa od standardu, których skutki można znacząco ograniczyć.

Mimo że adsorbent „fabrycznie świeży” powinien być dostarczony w stanie gotowym do użycia (za taki można go traktować przy jego wykorzystaniu w skali technicznej, choć niektórzy użytkownicy prowadzą płukanie „fabrycznie świeżego” adsorbentu za pomocą układu regeneracji), to zapewnienie powtarzalności jego działania przy pierwszym i kolejnych cyklach pracy wymaga wykonania czynności przygotowawczych. Polegają one na:

- a. wypłukaniu słabo aglomerujących frakcji żywicy, które po zalaniu próbki wodą i przeprowadzeniu cyklu mieszania trwale pozostają na powierzchni lub w toni wodnej nad warstwą żywicy,
- b. przeprowadzeniu minimum jednego cyklu wysycania żywicy, np. według procedury naczyniowego testu wielokrotnego (podrozdział 5.4),
- c. przeprowadzeniu regeneracji z zastosowaniem skutecznego nadmiaru środka regenerującego,
- d. wypłukaniu pozostałego środka regenerującego z przestrzeni porowych warstwy żywicy zregenerowanej.

Czynności opisane w punktach b–c są określane mianem kondycjonowania żywicy. W wypadku prowadzenia badań pilotowych lub innych wymagających użycia dużych porcji żywicy ściśle przestrzeganie wyżej wymienionych zaleceń byłoby uciążliwe. W takich wypadkach lepszym rozwiązaniem będzie wprowadzenie „fabrycznie świeżej” żywicy do układu badawczego, co będzie się jednak wiązało z koniecznością pominięcia wyników uzyskiwanych we wstępnym cyklach pracy adsorbentu.

**Reguła 2. Warunki prowadzenia pierwszej regeneracji muszą gwarantować odtworzenie roboczej zdolności jonowymiennej żywicy.**

Wartość zdolności jonowymiennej żywicy może ulegać zmianom w trakcie eksploatacji adsorbentu. Efekt ten będzie występował zarówno podczas prac badawczych,

jak i podczas prowadzenia procesu w warunkach technicznych. Punktem wyjścia do większości badań jest żywica „świeża”, czyli poddana kondycjonowaniu zakończonemu regeneracją. Potwierdzeniem „świeżości” żywicy może być wartość roboczej zdolności jonowymiennej nie mniejsza niż w wypadku produktu „fabrycznie świeżego” lub też nie mniejsza niż wartość deklarowana przez producenta dla tego produktu (podrozdział 4.5). Jeśli warunek ten nie jest spełniony regenerację należy powtórzyć. W skrajnych wypadkach należy skorzystać ze specjalnych procedur regeneracji (podrozdział 7.10) lub zastosować inną porcję żywicy. W wypadku żywicy pochodzącej z nowej dostawy oznaczanie roboczej zdolności jonowymiennej nie jest konieczne. Wystarczy jeśli kondycjonowanie zakończy regeneracja znacznym nadmiarem środka regenerującego.

**Reguła 3. W złożonych i wieloetapowych testach procesu cały zasób żywicy traktowanej jako żywica „świeża” powinien pochodzić z jednej porcji poddanej wcześniej określonej wspólnej procedurze przygotowawczej.**

Podstawą zapewnienia porównywalności wyników jest wspólne źródło żywicy dla wszystkich testów prowadzonych w ramach określonego cyklu badań, który podlega później całościowemu opracowaniu. Oznacza to, że potrzebna objętość żywicy musi być obliczona przed przystąpieniem do zaplanowanych badań. Z uwagi na nierzadką potrzebę powtarzania niektórych procedur badawczych lub ich rozbudowy, a także straty żywicy podczas jej przygotowania oraz brak precyzji w odmierzaniu dużych objętości adsorbentu, porcja przygotowywanej żywicy powinna być powiększona w stosunku do wartości obliczonej. Zaleca się jej podwojenie.

Niestandardowe procedury przygotowawcze są bardziej kłopotliwe w opisie, ponieważ ich liczba jest potencjalnie nieograniczona. Można jednak podjąć się zadania usystematyzowania głównych odstępstw lub modyfikacji postępowania uznawanego za standardowe. Dotyczą one przede wszystkim badań prowadzonych w skali innej niż laboratoryjna (badania pilotowe, demonstracyjne, badania w skali technicznej). Wówczas jednoczesne spełnienie wielu wymagań przyjętych w odniesieniu do doświadczeń laboratoryjnych może okazać się nieracjonalne, trudne technicznie lub niemożliwe. Standardowe metody badawcze związane są przede wszystkim z doświadczeniami nad usuwaniem zanieczyszczeń z roztworów, gdy na potrzeby realizacji innych celów poznawczych (np. oceny właściwości adsorbentu, badania zdolności regeneracyjnych, szacowania strat żywicy, itp.) mogą mieć unikatowy charakter.

W badaniach określających wartości całkowitej zdolności jonowymiennej proponowane są szczególnie procedury wstępnego przygotowania żywicy. Rekomenduje się postępowanie [40, 47], w którym porcja żywicy o formie mikrosferycznych ziaren umieszczona w kolumnie filtracyjnej poddawana jest płukaniu za pomocą jednomo- lowych roztworów kolejno HCl, NaOH, następnie wody zdemineralizowanej i ponownie HCl oraz NH<sub>4</sub>Cl (roztwór o wartości pH 9,25, korygowanej za pomocą NH<sub>4</sub>OH). Procedurę kończy płukanie wodą zdemineralizowaną aż do uzyskania roztworu o charakterze neutralnym.

Potrzeba starannego płukania adsorbentu występuje również w każdym przypadku, gdy pozostałości czynnika regenerującego mogą znacząco oddziaływać na właściwości oczyszczanego medium. Przykładem może być wykorzystanie wodorotlenku sodu, którego pozostałości powiększają pulę anionowych składników roztworu, a także zwiększają wartość pH oczyszczanej wody, oddziałując w ten sposób na podatność makroanionów organicznych na usuwanie w wymianie anionowej (podrozdział 6.11.2).

W badaniach, których celem jest określenie skuteczności przyjętej procedury regeneracji, a w szczególności zbadanie zmian dostępnej pojemności wymiennej po kolejnych cyklach regeneracji, nie obowiązuje reguła 1. Z kolei reguła 2 obowiązuje częściowo, w celu zapewnienia tzw. świeżości żywicy przed pierwszym cyklem badań. W kolejnych cyklach zarówno procedura adsorpcji, jak i regeneracji pozostają niezmiennie, bez względu na to, w jakim stopniu regeneracja odtwarza pierwotną zdolność jonowymienną.

Finałnym etapem przygotowania żywicy do badań jest odmierzenie jej dawki. Dawka żywicy zregenerowanej ustalana jest po jej grawitacyjnym zagęszczeniu do stałej objętości. Standardowo przyjmuje się czas sedymentacji wynoszący 20 minut [34], po którym nadmiar żywicy odbierany jest pipetą z powierzchni warstwy adsorbentu. W wypadku gdy po sedymentacji stwierdza się niedobór żywicy w stosunku do założonej dawki, procedurę pomiaru należy powtórzyć po dodaniu porcji adsorbentu i jego ponownym wymieszaniu. Wielkość i kształt naczynia miarowego należy dobrać w taki sposób, aby wysokość warstwy była istotnie większa od średnicy naczynia. W wypadku naczynia o kształcie stożka warunek ten powinien być spełniony dla górnej (większej) średnicy. Odmierzanie zawartości żywicy wysyczonej wymaga uwzględnienia jej pęcznienia [32, 34] (podrozdziały 4.4 i 7.1). Typowe dla żywic jonowymiennych zjawisko pęcznienia [12] powoduje, że ta sama ilość adsorbentu odmierzana w różnych warunkach generuje odmienne objętości materiału. Ponieważ objętościowa miara suspensji wodnej stanowi podstawową metodę określania jej ilości, wymagane jest, aby miała ona znane odniesienie do masy adsorbentu lub przynajmniej do objętości adsorbentu odmierzanej w warunkach uznawanych za wzorcowe. Jedyną możliwością pomiaru wzorcowego stwarza umieszczenie żywicy w wodzie zdeminiaralizowanej. Taka miara może być porównywana w różnych badaniach. Jednak w wielu wypadkach badacze ograniczają się do pomiaru objętości adsorbentu proszkowego jako suspensji w poddawanej oczyszczaniu surowej wodzie naturalnej lub w badanym roztworze modelowym. O ile pomiar dotyczy wyłącznie „świeżej” żywicy, to uzyskiwane w tych warunkach wyniki pozostają spójne w ramach tego badania. Ich porównywanie z wynikami innych autorów jest natomiast obarczone błędem.

## 5.2. Przygotowanie wody

Badania procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych prowadzone są zarówno z użyciem wód naturalnych, jak i roztworów modelowych.

W każdym wypadku sposób przygotowania wody do badań uwarunkowany jest przebiegiem konkretnego postępowania badawczego. Prawdopodobnie jedyną wspólną regułą, na którą można wskazać, jest konieczność zapewnienia potrzebnej do badań objętości wody w stanie możliwie uśrednionym i stabilnym co do składu i właściwości. Nie należy też przetrzymywać zgromadzonej wody w czasie dłuższym niż dopuszczalny, zapewniający zachowanie stabilności chemicznej i biologicznej. W wypadku roztworów modelowych rozwiązaniem lepszym od ich długiego przechowywania jest przygotowywanie kolejnych porcji wody według tej samej procedury. Powyższe zasady nie odnoszą się do badań pilotowych oraz prowadzonych w skali technicznej, gdzie surowiec jest zawsze w stanie „świeżym”, a jego zmienność jest niezależna od woli badacza.

### 5.3. Naczyniowy test kinetyczny

Naczyniowy test kinetyczny stanowi z reguły pierwszy etap badań procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym. Ma na celu ocenę szybkości usuwania substratów procesu w kontakcie z różnymi dawkami żywicy oraz dobór korzystnych parametrów czasu kontaktu oraz dawki żywicy na potrzeby kolejnych etapów badań. Stanowisko badawcze testu naczyniowego (w tym kinetycznego) pokazano na rysunku 5.1. Przygotowanie żywicy bazuje na standardowych procedurach opisanych w podrozdziale 5.1. Wykonanie testu wymaga uwzględnienia kilku istotnych czynników.

#### 1. Objętość reaktora i objętość wody w reaktorze.

Test kinetyczny jest prowadzony z reguły w objętości wody wynoszącej około  $1 \text{ dm}^3$ , maksymalnie  $2 \text{ dm}^3$ . Objętość wody wprowadzonej do reaktora zależy od jej dostępności – jest minimalizowana, gdy łączny zapas wody do badań jest ograniczony. Zależy również od liczby pobieranych w trakcie testu próbek oraz ich objętości. Zawartość reaktora nie może być nadmiernie uszczuplona w trakcie testu. Nie powinno też dochodzić do osadzania żywicy na niezwilżonych ściankach naczynia ani do odśloneżenia mieszała. Objętość i kształt reaktora muszą być tak dobrane, aby zapewniały równomierne mieszanie zawartości bez przelewania wody na zewnątrz. Głębokość wody w reaktorze powinna być większa od szerokości lub średnicy reaktora.

#### 2. Zakres, liczba i wartości dawek żywicy.

Zakres dawek, czyli wartości dawki minimalnej i maksymalnej są dobierane indywidualnie i można je powiązać z poniższymi czynnikami:

- a. zawartość substratów procesu – im jest większa, tym większa powinna być wartość dawki maksymalnej, a niekiedy również minimalnej,
- b. zakres dawek przyjęty w innych seriach testów powinien być powielony, o ile wyniki mają być porównywane,

- c. relatywnie szerszy zakres dawek jest dobierany w wypadku wody o słabo rozpoznanych właściwościach, poddawanej testom po raz pierwszy,
- d. relatywnie węższy zakres dawek jest dobierany w wypadku, gdy szerszy zakres został już zweryfikowany i okazało się, że dawki większe od pewnej wartości granicznej nie generują już różnic w wynikach testu.

Liczba dawek zależy od sposobu dalszego postępowania z wynikami, dogłębności analiz, znaczenia wyników, itp. Zależności badanych parametrów od wartości dawki są z reguły nieliniowe, dlatego liczba dawek nie może być mniejsza niż trzy. Przeważnie liczba dawek wynosi od 4 do 6.

Wartości dawek należy dobierać w taki sposób, aby wyznaczone dla nich krzywe kinetyczne były rozłączne (nie pokrywały się) przynajmniej w zakresie małych i średnich wartości czasu kontaktu. Krzywa kinetyczna dla dawki minimalnej nie musi osiągać fazy stacjonarnej, powinna być przykładem dawki nieskutecznej. Z kolei dawka maksymalna oraz dawka ją poprzedzająca mogą tworzyć krzywe o przebiegach zbliżonych, zwłaszcza przy dużych wartościach czasu kontaktu. Pozwala to na oszacowanie granicznej wartości dawki skutecznej (podrozdział 7.9.2).

Przy braku wyraźnych przesłanek doboru wartości i liczby dawek można przyjmować następujące wartości: 5, 10, 15 i 20  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ . Najszerszy zakres dawek stosowanych przez autora to 2–40  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ .



Rys. 5.1. Stanowisko testu naczyniowego

### 3. Łączny czas kontaktu oraz odstępy czasu między poborami kolejnych próbek.

Kluczową cechą adsorbentów proszkowych jest duża szybkość reakcji wiązania substratów procesu. Dzięki temu systemy oparte na tych materiałach są wydajne,



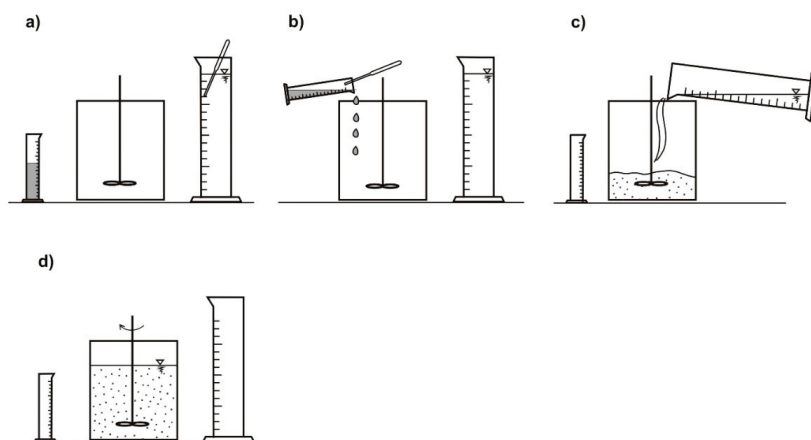
a procedury badawcze stosunkowo krótkie. Standardowy czas trwania naczyniowego testu kinetycznego dla pojedynczej dawki żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC to 60 minut. W uzasadnionych wypadkach może być on skrócony do 40 minut. Czas trwania testu dla pojedynczej dawki (czyli maksymalna wartość czasu kontaktu w teście) musi zapewnić osiągnięcie fazy stacjonarnej krzywej kinetycznej (bardzo małe zmiany zawartości substratu w relatywnie dużym przedziale czasu), przynajmniej w wypadku dawek o średnich i dużych wartościach. Ponieważ układ adsorpcyjny (adsorbent–adsorptyw) dąży do stanu równowagi, szybkość adsorpcji oceniana w układzie porcjowym osiąga maksimum w chwili zainicjowania reakcji, a następnie maleje do zera. Duże zmiany szybkości adsorpcji są obserwowane w fazie początkowej. Te reguły obowiązują również w wypadku wymiany jonowej z wykorzystaniem żywicy magnetycznej i stanowią podstawę do rozplanowania odstępów czasu między poborami kolejnych próbek wody z reaktora oraz liczby tych pobrań. Mniejsze odstępy (kilka minut) planuje się w początkowej fazie testu, a większe (kilkadziesiąt minut) w fazie końcowej. Wszystkie krzywe kinetyczne w teście wielu dawek powinny (z wyjątkiem krzywej odnoszącej się do najmniejszej dawki) osiągnąć fazę stacjonarną. Osiągnięcie fazy stacjonarnej potwierdzają wartości rzędnych dla dwóch ostatnich punktów krzywej, które powinny być zbliżone. Struktura odstępów czasu między kolejnymi poborami próbek (punktami krzywej) powinna być taka sama dla wszystkich krzywych (dawek) w teście. Dane doświadczalne do wyznaczenia krzywych kinetycznych powinny składać się z takiej liczby punktów, która pozwoli na modelowanie krzywych ( $\gg 3$ ).

#### 4. Sposób i intensywność mieszania.

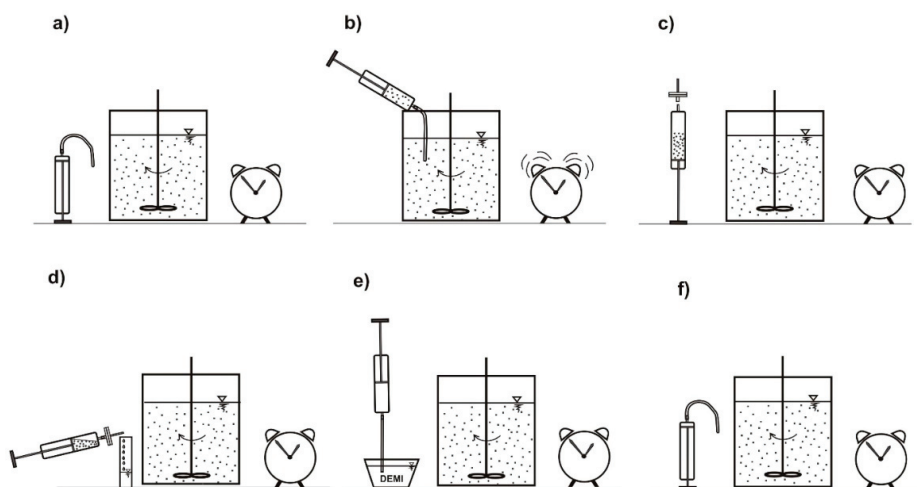
W testach naczyniowych jest wykorzystywany wyłącznie mechaniczny sposób mieszania wody i żywicy. W tym zastosowaniu bardzo dobrze sprawdzają się flokulatory przeznaczone do badań koagulacji w układzie porcjowym. Rozprowadzenie żywicy w reaktorze ma wpływ na dyfuzję i kinetykę usuwania substratów procesu, stąd należy zadbać o takie warunki mieszania, które zagwarantują względnie równomierny rozkład adsorbentu w przestrzeni reaktora. Z uwagi na właściwości magnetyczne żywicy łączenie jej ziaren w większe aglomeraty jest nieuniknione. Ze względu na magnetyczny charakter jonitu wszystkie elementy będące w kontakcie z żywicą powinny być niemagnetyczne. Dotyczy to w szczególności reaktora (np. szkło lub polietylen) oraz mieszadła (np. stal nierdzewna).

Wykonanie testu polega na odmierzeniu określonej dawki żywicy, wymieszaniu jej z badaną wodą oraz pobieraniu próbek mieszaniny woda/żywica w zadanych odstępach czasu bez przerw w mieszaniu. Takie postępowanie powtarzane jest dla każdej z dawek. Z uwagi na dużą szybkość reakcji wymiany jonów ruchliwych żywicy na przeciwjony roztworu, dla poprawności metodycznej istotne znaczenie ma sposób łączenia żywicy z wodą. Aby uniknąć prowadzenia procesu poza kontrolowanymi warunkami i poza mierzonym czasem, czynności związane z wprowadzeniem dawki żywicy do wody należy wykonywać w kolejności pokazanej schematycznie na rysun-

ku 5.2. Żywicę należy przynieść do reaktora za pomocą możliwie małej objętości badanej wody i w możliwie krótkim czasie (rys. 5.2b). Następnie należy bezzwłocznie przelać resztę wody do reaktora (rys. 5.2c), jednocześnie uruchamiając mieszanie oraz pomiar czasu (rys. 5.2d). Próbkę należy pobierać do strzykawki poprzez wężyk zanurzony w reaktorze (rys. 5.3b). Po zdjęciu wężyka (jego zawartość jest usuwana do naczynia przeznaczonego na zlewki) strzykawka obracana jest łokciem do dołu, odpowietrzana i zaopatrywana w filtr membranowy (rys. 5.3c). Pierwszy przesącz służy do wypłukania filtru i próbówki, kolejna porcja stanowi pobraną próbkę (rys. 5.3d),



Rys. 5.2. Sposób przenoszenia żywicy do reaktora w teście naczyniowym (dotyczy wszystkich odmian testów naczyniowych; opis w tekście)

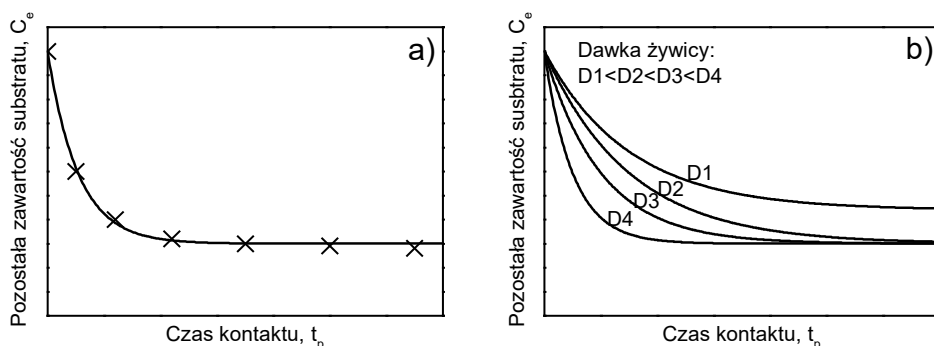


Rys. 5.3. Sposób poboru próbek w teście kinetycznym (opis w tekście)

a ostatnia część składająca się głównie z żywicy jest usuwana podczas płukania strzykawki (rys. 5.3e). Żywica pobrana z próbką nie wraca do reaktora. Opisane czynności muszą być wykonywane na tyle szybko, aby możliwe było przygotowanie czystej strzykawki i wężyka do kolejnego poboru w czasie nie dłuższym niż 2 minuty.

Przykład opisu charakterystyki głównych parametrów testu kinetycznego przedstawiono w tabeli 5.1. Podstawowym wynikiem testu są krzywe kinetyczne (podrozdział 7.9), które w ogólnym ujęciu przedstawiają zależność usuwania substratu procesu od czasu kontaktu w reaktorze i z uwzględnieniem dawki żywicy (rys. 5.4). Każda krzywa odpowiada jednej z zastosowanych dawek. Wynik testu kinetycznego daje odpowiedzi na następujące pytania:

1. W jakim zakresie należy poszukiwać wartości dawki żywicy (dawki równoważnej) na potrzeby wykonania testu wielokrotnego?
2. W jakim zakresie należy poszukiwać wartości czasu kontaktu na potrzeby wykonania testu wielokrotnego?
3. Jakie są wartości stężeń frakcji usuwalnej poszczególnych substratów procesu?
4. Jakie są wartości stężeń frakcji nieusuwalnej poszczególnych substratów procesu?
5. Jakie są wartości szybkości usuwania poszczególnych substratów procesu dla każdej z zastosowanych dawek?
6. Jaka jest podatność składników zawartych w badanej wodzie na usuwanie metodą wymiany anionowej?
7. Jak wartości dawki adsorbentu i czasu kontaktu determinują skuteczność usuwania poszczególnych substratów procesu?



Rys. 5.4. Wynik naczyniowego testu kinetycznego: punkty doświadczalne opisane krzywą kinetyczną (a) i porównanie przebiegów krzywych kinetycznych dla różnych wartości dawki adsorbentu (b) [31]

To tylko wybrane z możliwych interpretacji rezultatów testu. Na bazie wyników testu kinetycznego jest także możliwe przeprowadzenie wielu bardziej dogłębnych analiz, z tworzeniem modeli procesowych włącznie. Szybkość usuwania substratu (jej relatywnie duża wartość), która jest głównym wynikiem testu, daje też najbardziej

dobitny obraz dystansu, jaki dzieli adsorbenty proszkowe od ich odpowiedników o większych ziarnach.

Tabela 5.1. Przykładowe zestawienie parametrów testu kinetycznego

Kształt reaktora	cyldryczny
Wymiary reaktora (D × H) [mm]	105 × 141
Objętość wody w reaktorze [cm <sup>3</sup> ]	1000
Typ mieszadła	łopatkowe
Wymiary łopatki (a × b) [mm]	77 × 25
Intensywność mieszania [1/min]	150
Dawki żywicy [cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	2; 5; 10; 15; 20; 30; 40
Czasy kontaktu [min]	2; 4; 7; 10; 15; 20; 30; 40; 60

## 5.4. Naczyniowy test wielokrotny

Naczyniowy test wielokrotny stanowi z reguły drugi po teście kinetycznym etap badań procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej. Ma na celu ocenę pojemności adsorbentu na usuwane zanieczyszczenia, a także szybkości jej wyczerpywania. Daje też podstawy do oceny powinowactwa substratu do adsorbentu oraz konkurencyjności substratów. Umożliwia dobór zakresu korzystnych wartości parametrów obciążenia żywicy na potrzeby kolejnych etapów badań, w szczególności badań pilotowych. Pozwala na dokonanie wstępnej selekcji parametrów działania układu przepływowego. Ponieważ wyniki testu są następnie analizowane w powiązaniu z wynikami testu kinetycznego, należy zachować te same, co w teście kinetycznym, źródła wody i żywicy. Przygotowanie żywicy bazuje na standardowych procedurach opisanych w podrozdziale 5.1. Wykonanie testu wymaga uwzględnienia kilku istotnych czynników.

### 1. Objętość reaktora i objętość wody w reaktorze.

W teście wielokrotnym pobór próbek wody następuje podczas wymiany wody w reaktorze. Oznacza to, że w przeciwieństwie do testu kinetycznego, nie występuje tu ryzyko nadmiernego uszczuplenia zawartości reaktora. Badanie może być zatem prowadzone w małej objętości wody, która jednak nie spowoduje istotnego zmniejszenia precyzji odmierzenia dawki adsorbentu, wypełnienia zbyt małej części reaktora i odsłonięcia mieszadła. Test wielokrotny wykazuje duże zapotrzebowanie na wodę wynikające z liczby powtórzeń testu, stąd ograniczenie objętości wody wykorzystywanej na potrzeby jednego powtórzenia jest uzasadnione. Nie dotyczy to jednak przypadków, gdy woda po teście wielokrotnym wykorzystywana jest nie tylko w celach analitycznych, ale również na potrzeby badań związanych z innymi procesami oczyszczania zasilanymi wodą po wymianie anionowej (podrozdział 5.7).

## 2. Dawka żywicy.

Test wielokrotny jest prowadzony standardowo ze stałą dawką żywicy. Wartość dawki zależy od wyniku testu kinetycznego. Przy dokonywaniu wyboru rozważa się te wartości dawek, których krzywe kinetyczne osiągają fazę stacjonarną. Wartość dawki można uznać za wystarczającą, zwłaszcza gdy zastosowanie kolejnej, większej dawki nie zmienia położenia krzywej w fazie stacjonarnej. Im większa jest wartość wybranej dawki, tym więcej powtórzeń testu trzeba wykonać, w celu uzyskania zakładanej wartości krotności wymiany. Oznacza to również konieczność zapewnienia większej objętości wody do badań oraz dłuższy czas trwania doświadczenia. Z tych względów w naczyniowych testach wielokrotnych rzadko są stosowane dawki o wartości większej niż  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  (maksymalnie  $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ).

## 3. Czas kontaktu.

Czas kontaktu ma w teście wielokrotnym wartość stałą, którą ustala się na podstawie wyniku testu kinetycznego w powiązaniu z doborem dawki. Analizując przebieg krzywej kinetycznej wybranej dawki bierze się pod uwagę ten jej zakres, w którym szybkość usuwania substratu zmienia się nieznacznie lub nie ulega zmianom (faza stacjonarna). Przyjęte wartości dawki adsorbentu i czasu kontaktu powinny gwarantować usunięcie prawie całej usuwalnej frakcji substratu procesu. Dopuszcza się pozostawienie w roztworze pewnej części frakcji usuwalnej, jeśli jej zatrzymanie wiązałoby się z nieracjonalnie dużym zwiększeniem wartości dawki lub czasu kontaktu.

## 4. Docelowa wartość krotności wymiany (liczba powtórzeń testu).

Krotność wymiany (BV) to kluczowy parametr testu wielokrotnego. Jest to objętość oczyszczanej wody przypadająca na jednostkę objętości (dawki) żywicy. Wartość krotności wymiany  $100 \text{ dm}^3/\text{dm}^3$  oznacza, że do oczyszczenia  $100 \text{ dm}^3$  wody użyto  $1 \text{ dm}^3$  żywicy. Test wielokrotny imituje prowadzenie procesu magnetycznej wymiany anionowej w warunkach przepływowych. Wskaźnik krotności wymiany stanowi jedno z możliwych kryteriów potwierdzenia równoważności tych warunków. Zakłada się, że skuteczność procesu określona dla źródła wody o konkretnej charakterystyce, przy ustalonych wartościach dawki żywicy, czasu kontaktu i krotności wymiany, będzie zgodna z wynikiem badań w układzie przepływowym, prowadzonych w takich samych warunkach. Docelowa wartość krotności wymiany to innymi słowy wartość maksymalna osiągnięta po ostatnim powtórzeniu testu. Wartość ta zależy od oczekiwanej skuteczności procesu. Im skuteczność ta będzie większa, tym mniejszą wartość krotności wymiany można zastosować. W ramach testu dąży się do wyznaczenia zakresu korzystnych wartości tego parametru. Stąd badanie prowadzone jest w możliwie szerokim zakresie zmienności tego wskaźnika. W zależności od celu i warunków badania docelowa wartość krotności wymiany może wynosić od kilkuset do kilku tysięcy objętości wody na objętość żywicy. Standardowa wartość to  $2000 \text{ dm}^3/\text{dm}^3$ . Liczba powtórzeń testu konieczna do osiągnięcia docelowej wartości krotności wymiany zależy także od zastosowanej dawki żywicy:

$$n_m = D_{zm} \cdot BV_m \quad (5.1)$$

gdzie:

$n_m$  – liczba powtórzeń testu,

$D_{zm}$  – dawka żywicy w teście wielokrotnym,  $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ,

$BV_m$  – docelowa wartość krotności wymiany,  $\text{dm}^3/\text{dm}^3$ .

### 5. Sposób i intensywność mieszania.

W teście wielokrotnym są zachowane warunki mieszania zastosowane w poprzedzającym go teście kinetycznym (podrozdział 5.3).

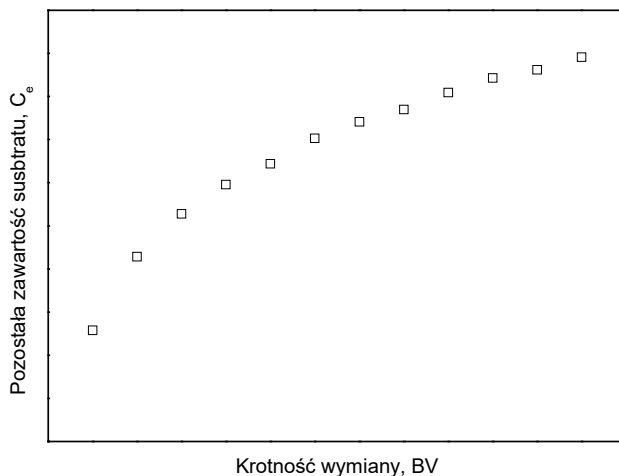
Wykonanie testu polega na odmierzeniu ustalonej dawki żywicy, wymieszaniu jej z zadaną objętością badanej wody i utrzymywaniu mieszania w czasie przewidzianym dla jednego powtórzenia testu. Po tym czasie mieszanie jest przerywane, a żywica poddawana krótkiej (do 5 min) sedymentacji. Następnie ciecz z nad żywicy jest dekantowana przy pozostawieniu w reaktorze możliwie całej objętości żywicy w możliwie małej objętości wody. Z uwagi na dobre właściwości aglomeracyjne rozdział wody i żywicy przebiega z reguły bardzo sprawnie. Niekiedy problem sprawia oddzielenie małej części ziaren adsorbentu uwięzionych siłami napięcia powierzchniowego na granicy cieczy i powietrza. Odsączona żywica zalewana jest kolejną porcją wody. Opisane operacje powtarzane są aż do uzyskania docelowej wartości krotności wymiany ( $BV_m$ ). Próbkę zlewanych wód poddawane są analizom fizyczno-chemicznym. W porównaniu z testem kinetycznym uzyskiwane objętości próbek wody są duże, dzięki czemu możliwe jest istotne poszerzenie zakresu analitycznego. Zebrane objętości próbek wody pozwalają nie tylko na wykonanie analiz właściwości fizycznych i składu chemicznego, ale także na wykorzystanie ich w badaniach procesów, które potencjalnie mogłyby współdziałać z wymianą anionową w układach technologicznych oczyszczania wody (podrozdział 5.7). Badanie powinno być realizowane w dwóch równoległych seriach, co jednak wykonuje się rzadko z uwagi na wodo- i czasochłonność testu.

Przykład opisu charakterystyki testu wielokrotnego przedstawiono w tabeli 5.2. Podstawowym wynikiem testu są krzywe wysycenia, które w ogólnym ujęciu przedstawiają zależność pozostałego stężenia substratu procesu od stanu wysycenia adsorbentu, charakteryzowanego poprzez wartość wskaźnika krotności wymiany (rys. 5.5). Każda krzywa odpowiada jednemu ze wskaźników zawartości substratów procesu.

Wynik testu wielokrotnego daje odpowiedzi na następujące pytania:

1. Jak postępuje wysycanie pojemności żywicy wraz z dostarczaniem kolejnych porcji substratów procesu?
2. Jak zmienia się charakterystyka składu oczyszczanej wody wraz z postępującym wysycaniem pojemności żywicy?
3. Jak zmieniają się preferencje separacyjne adsorbentu wraz z wyczerpywaniem się jego pojemności?
4. Jaki jest zakres wartości krotności wymiany możliwych do zastosowania w badaniach prowadzonych w warunkach przepływowych (w tym w badaniach pilotowych)?

5. Jak wygląda opisany izotermą obraz statyki adsorpcji dla poszczególnych substratów procesu?



Rys. 5.5. Wynik naczyniowego testu wielokrotnego

O ile wynik testu kinetycznego opisuje proces od strony szybkości reakcji, to w wypadku testu wielokrotnego tworzona jest charakterystyka procesu od strony pojemności adsorpcyjnej. Te dwa testy, poparte analizami składu oczyszczanej wody, umożliwiają stworzenie obrazu procesu na tyle pełnego, na ile jest to możliwe w warunkach nieprzepływowych. Pozwalają zatem na istotne zawężenie poszukiwań zakresów parametrów procesowych prowadzonych w układach przepływowych (w tym w badaniach pilotowych), gdzie pojawiają się dodatkowe zmienne, które należy uwzględnić.

Tabela 5.2. Przykładowe zestawienie parametrów testu wielokrotnego

Kształt reaktora	cylindryczny
Wymiary reaktora (D × H) [mm]	105 × 141
Objętość wody w reaktorze [cm <sup>3</sup> ]	1000
Typ mieszadła	łopatkowe
Wymiary łopatki (a × b) [mm]	77 × 25
Intensywność mieszania [1/min]	150
Dawka żywicy [cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	10
Czas kontaktu [min]	20
Czas sedimentacji [min]	5
Docelowa wartość krotności wymiany [dm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	2000
Liczba powtórzeń testu	20
Zmiana krotności wymiany przy jednym powtórzeniu testu [dm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	100

W zależności od celu badań, procedury testu wielokrotnego mogą podlegać modyfikacjom. Przykładem może być zaproponowany przez Walker i Boyera [46] test wielokrotny z wymianą żywicy. Wówczas przy każdej wymianie wody w reaktorze dokonuje się także częściowej wymiany żywicy. Objętość odbieranej żywicy wysyczonej odpowiada objętości wprowadzanej żywicy świeżej. W ten sposób zarówno zawartość żywicy, jak i jej obciążenie pozostają stałe, a laboratoryjny reaktor porcjowy pracuje w sposób bardzo zbliżony do reaktora przepływowego. W tym wypadku nie jest jednak badana zależność między krotnością wymiany (wysyceniem żywicy) a jej skutecznością. Możliwa jest natomiast obserwacja efektów niewidocznych w klasycznym teście wielokrotnym, jak np. reakcja układu na zmiany w składzie wody surowej.

## 5.5. Naczyniowy test jednokrotny

Szczególną odmianą testu wielokrotnego jest test jednokrotny. Jego pomysł jest efektem koncepcji dawki równoważnej [5, 6]. Procedura badawcza jest w tym wypadku zgodna z metodyką testu wielokrotnego, ale sprowadzonego do jego jednokrotnego powtórzenia. Zasadnicza różnica dotyczy stosowanej dawki żywicy. W miejsce dawki wynikającej wprost z przebiegu testu kinetycznego stosowana jest tzw. dawka równoważna (podrozdział 7.7), której wartość określana jest na podstawie dawki świeżej żywicy (wyniku testu kinetycznego) oraz stopnia regeneracji żywicy lub krotności wymiany. Dawka równoważna jest taką objętością świeżej żywicy, która procesowo odpowiada większej objętości żywicy wysyczonej zawartej w reaktorze. Wynik testu jednokrotnego pozwala na ocenę efektów procesu dla określonej wartości dawki oraz określonej wartości wskaźnika krotności wymiany. Jest to niejako wynik punktowy, przez co mniej wartościowy niż w wypadku testu wielokrotnego. Test jednokrotny ma jednak niewątpliwą zaletę. Można go przeprowadzić szybko, z użyciem małej objętości wody i przy dużo mniejszym nakładzie pracy.

Dla uzyskania pełnej równoważności warunków obu testów poza ekwiwalentną dawką należy również zwrócić uwagę na czas przebywania żywicy w reaktorze. W teście wielokrotnym czas ten podlega multiplikacji wynikającej z aktualnej liczby powtórzeń. Jeśli po pierwszym powtórzeniu wynosił on np. 20 minut, to po drugim 40 minut, itd. Jeśli zatem test jednokrotny byłby prowadzony w celu symulacji skuteczności procesu równoważnej np. krotności wymiany równej  $1000 \text{ m}^3/\text{m}^3$  (wymaga wykonania np. 10 powtórzeń testu wielokrotnego z dawką adsorbentu wynoszącą  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ), to czas kontaktu w teście jednokrotnym powinien być adekwatnie zwielokrotniony (w tym wypadku 10-krotnie). Przy takim podejściu oszczędność czasu w teście jednokrotnym nie jest już tak znacząca, zachowana jest natomiast dużo mniejsza praco-chłonność. Wadą tej metody badań jest również mała objętość żywicy wykorzystywana w teście, co wiąże się z większymi błędami jej odmierzenia. Należy też zwrócić



uwagę na znaczące różnice hydrodynamicznych warunków kontaktu centrów aktywnych jonitu z przeciwojonami rozproszonymi w reaktorze, które charakteryzują obie procedury. Test jednokrotny cechuje istotnie mniejsza koncentracja żywicy, a tym samym gorsze warunki transportu anionów roztworu do powierzchni adsorbentu, wynikające ze statystycznie większego dystansu dzielącego przeciwojony od jonitu. W teście wielokrotnym koncentracja żywicy jest większa, ale w porównywalnym dla obu testów momencie oceny (po  $n$ -krotnym kontakcie żywicy z kolejnymi porcjami oczyszczanej wody) pojemność adsorbentu jest już w części wykorzystana. Dotychczas nie zbadano, w jakim stopniu wskazane różnice mogą się równoważyć, prowadząc do zbliżonych wyników obu eksperymentów.

Wynik testu jednokrotnego uzyskany po czasie kontaktu istotnie krótszym niż adekwatny czas kontaktu dla testu wielokrotnego wykazuje skuteczność procesu mniejszą od rzeczywistej, co zostało stwierdzone przez Comstock i Boyera [9]. Ogólna rekomendacja dla doboru wartości czasów kontaktu w testach wielokrotnych oraz jednokrotnych jest następująca [2–4]:

- w teście jednokrotnym czas kontaktu wody z żywicą powinien być równy średniemu czasowi przebywania żywicy w reaktorze,
- w każdym z powtórzeń testu wielokrotnego czas kontaktu wody z żywicą powinien być równy czasowi przebywania wody w reaktorze (czas przetrzymania hydraulicznego).

Procedurę testu jednokrotnego można uznać za przydatną w wypadku zaistnienia potrzeby uzyskania szybkiego jednostkowego wyniku. Jednak nie jest to procedura zalecana. Standardowe postępowanie przy badaniach nad wysycaniem adsorbentu powinna stanowić procedura naczyniowego testu wielokrotnego.

## 5.6. Badania pilotowe

Badania pilotowe stanowią zazwyczaj ostatni etap doświadczeń prowadzonych przed wdrożeniem procesu. W stosunku do testów naczyniowych wyróżniają je skala, warunki przepływowe oraz zmienność surowca. Z uwagi na ścisły związek z konkretnym zastosowaniem są one w znacznie mniejszym stopniu standaryzowane niż testy naczyniowe. Mogą być prowadzone z wykorzystaniem pojedynczego procesu, sekwencji procesów lub wielu metod alternatywnych. Badania pilotowe powinny bezwarunkowo poprzedzać budowę nowej instalacji lub modernizację instalacji istniejącej. Ceniony podręcznik *Water Treatment: Principles and Design* [10] wymienia badania pilotowe jako element studiów przedprojektowych, jednego z pięciu etapów postępowania inwestycyjnego. Przedsiębiorstwa o dużym stopniu świadomości technologicznej prowadzą regularne badania pilotowe, niezależnie od aktualnych potrzeb.

Pomimo dużej różnorodności w podejściu do prowadzenia badań pilotowych można podjąć próbę usystematyzowania działań prowadzonych w tym zakresie. Struktura organizacji przedsięwzięcia może się opierać o zaproponowane etapy postępowania.

### **1. Zdefiniowanie celów badań.**

W zależności od indywidualnych uwarunkowań związanych z konkretnym potencjalnym wdrożeniem procesu, cele badań mogą być definiowane w zróżnicowanym zakresie, np. w oparciu o sformułowane sugestie:

- prezentacja technologii, sposobu działania reaktorów i posługiwania się żywicą,
- określenie parametrów eksploatacji oraz skuteczności procesu,
- oszacowanie kosztów eksploatacji związanych z regeneracją żywicy,
- oszacowanie kosztów eksploatacji związanych z zapotrzebowaniem energii (jest możliwe w ograniczonym zakresie z uwagi na dużą różnicę skali procesu realizowanego w warunkach instalacji pilotowej oraz instalacji technicznej),
- określenie zapotrzebowania na wodę technologiczną, ilości wytwarzanych odcieków i opracowanie sposobu ich unieszkodliwiania,
- oszacowanie wartości strat żywicy,
- określenie wpływu procesu na działanie kolejnych stopni oczyszczania wody (szczególnie należy zwrócić uwagę na koagulację, separację membranową, adsorpcję GWA wraz z ozonowaniem, dezynfekcję),
- kompleksowa ocena procesu magnetycznej wymiany anionowej w kontekście działania całej sekwencji procesów oczyszczania i realizacji celów związanych z oczekiwaną jakością wody oczyszczonej (np. zawartością RWO i zawartością ubocznych produktów dezynfekcji, stabilnością chemiczną i biologiczną, oraz innymi parametrami),
- określenie wpływu zmian charakterystyki wody surowej na sposób prowadzenia procesu i parametry procesowe,
- wyznaczenie parametrów projektowych dla instalacji technicznej (o ile wybór metody zostanie zaakceptowany).

Wymienione cele powinny być uszczegółowione oraz uzupełnione zgodnie z indywidualnymi potrzebami danego wdrożenia.

### **2. Ustalenie miejsca procesu w układzie technologicznym.**

Weryfikacji może podlegać jedna lub kilka lokalizacji procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym w układzie technologicznym oczyszczania wody. O ich wyborze decyduje inwestor (przyszły użytkownik). Za typowe uznaje się umieszczenie procesu na początku układu technologicznego (przed koagulacją). Alternatywą może być zastosowanie metody po koagulacji lub w powiązaniu z separacją membranową. W każdym wypadku technologia ta wymaga następującego po niej usunięcia resztek żywicy, np. w procesie filtracji.

### 3. Sporządzenie planu badań.

Plan badań powinien być ściśle podporządkowany realizacji przyjętych celów i ich hierarchii. Ułożenie szczegółowego planu wymaga:

- kilkakrotnego (z uwagi na zróżnicowanie charakterystyki surowca oraz parametrów procesu) wykonania testów naczyniowych,
- dokonania wyboru konkretnego modelu żywicy na bazie wyników testów,
- przeprowadzenia szczegółowej analizy wyników testów naczyniowych i wyselekcjonowania na tej podstawie zakresów wartości parametrów procesu na potrzeby badań pilotowych,
- zdefiniowania lokalizacji (lub potencjalnych lokalizacji) procesu w układzie technologicznym i konstrukcyjnym instalacji oczyszczania wody,
- podjęcia decyzji o powiązaniu (lub niepowiązaniu) badań procesu z badaniami nad innymi metodami tworzącymi ciąg technologiczny,
- wydzielenia etapów badań,
- ustalenia zakresu analitycznego oraz harmonogramów poboru próbek dla każdego z etapów,
- określenia czasu trwania i miarodajnego sezonu badań.

Koncepcja badań powinna także rozróżniać czynniki o charakterze zmiennym oraz ustalonym, przy czym liczba tych pierwszych musi być ograniczona. Główną zmienną w badaniach pilotowych stanowi charakterystyka wody zasilającej układ doświadczalny. Wprowadzenie zbyt wielu zmiennych może utrudnić lub uniemożliwić dokonanie jednoznacznej interpretacji wyników. Przyjęte założenia determinują strukturę instalacji pilotowej, zakresy parametrów procesowych oraz spodziewanych parametrów wyników, co pokazano w formie przykładu (tabela 5.3).

### 4. Podłączenie instalacji badawczej.

O ile testy naczyniowe mogą być wykonane w każdym standardowo wyposażonym laboratorium chemicznym, to przeprowadzenie badań pilotowych wiąże się z koniecznością użycia przeznaczonej do tego instalacji. Jej samodzielne wykonanie jest możliwe, lecz wymaga dobrze ugruntowanej wiedzy o procesie, której na tym etapie użytkownikowi przeważnie jeszcze brakuje. Dlatego częściej wybierana jest opcja zakupu lub wypożyczenia gotowego urządzenia. Uruchomienie instalacji poprzedzone jest wieloma operacjami przygotowawczymi, jak montaż, mocowanie, rozruchy poszczególnych urządzeń składowych, sprawdzenie szczelności, itp. Włączenie urządzeń do pracy w warunkach ciągłego przepływu wody wymaga przygotowania niezbędnych przyłączy:

- wody zasilającej,
- wody oczyszczonej,
- wody technologicznej,
- roztworu poregeneracyjnego,
- instalacji elektrycznej,

- systemu sterowania,
- analizatorów on-line,
- instalacji sprężonego powietrza.

Zestawienie dotyczy wydzielonej instalacji do badania procesu magnetycznej wymiany anionowej. W wypadku przygotowywania badań w układzie wielostopniowym wymagania mogą być bardziej rozbudowane, chociażby o połączenia między modułami technologicznymi.

Proste układy badawcze są wyposażane w sterowniki umożliwiające realizację podstawowych funkcji technologicznych, głównie kontroli przepływu strumieni cieczy, kontroli poziomów cieczy w zbiornikach, otwierania i zamykania zaworów w nastawach czasowych, itp. Głównym parametrem operacyjnym instalacji jest wartość strumienia objętości wody zasilającej, którą można regulować ręcznie na podstawie wskazań przepływomierza (rzadziej rotametu) lub automatycznie na podstawie sygnału wysłanego z miernika.

Ocena jakości oczyszczanej wody realizowana w trybie on-line dotyczy przede wszystkim wskaźników kluczowych dla eksploatacji procesu. Ich typowy zakres obejmuje (według wagi wskaźnika): absorbancję w 254 nm, OWO (RWO), przewodność, temperaturę, pH. Jedynym niezbędnym w eksploatacji pomiarem on-line jest oznaczenie przewodności roztworu poregeneracyjnego i popłuczyn po regeneracji.

### **5. Szkolenie obsługi.**

Niezależnie od stopnia automatyzacji każda instalacja pilotowa wymaga obsługi. Z uwagi na wymóg ciągłości procesu przynajmniej układ hydrauliczny powinien być wyposażony w elementy automatyki i ewentualnie sterowania. Przed przystąpieniem do pracy osoby związane z jej obsługą powinny poznać podstawy technologii, cele i plan badań oraz ich odzwierciedlenie w czynnościach eksploatacyjnych, wśród których szczególne znaczenie mają:

- wykonanie czynności kontrolnych, niezbędnych do poprawnego i bezpiecznego uruchomienia instalacji,
- umiejętność włączenia i wyłączenia instalacji,
- umiejętność programowania procedur eksploatacyjnych urządzenia,
- regularna kontrola zawartości i koncentracji żywicy w każdym ze zbiorników (dotyczy zarówno żywicy świeżej, jak i w różnym stopniu wysyczonej),
- regularna kontrola strumieni żywicy,
- przygotowywanie roztworu środka regenerującego,
- „ręczne” prowadzenie procedury regeneracji,
- kontrola regeneracji automatycznej (gdy opcja automatycznej regeneracji jest dostępna),
- stała kontrola parametrów procesowych i umiejętność ich korygowania,
- pobór próbek wody (surowej i oczyszczonej) i solanki (świeżej i w różnym stopniu zużytej),

- proste prace konserwatorskie i serwisowe,
- postępowanie w sytuacjach awaryjnych.

### **6. Testowanie procedur badawczych i analitycznych.**

Dla sprawnego przebiegu cyklu badawczego ważne jest, aby wszelkie planowane procedury badawcze i analityczne były uprzednio sprawdzone. Poza już wymienionymi czynnościami związanymi z eksploatacją instalacji procedury badawcze obejmują też postępowanie z próbkami oraz ich analizę.

W zakresie pomiarów on-line istotna jest dbałość o stan czujników/analizatorów i ich regularna kalibracja. Wszystkie pomiary on-line związane z oceną parametrów jakościowych oczyszczanego medium muszą być systematycznie weryfikowane w pomiarach laboratoryjnych.

### **7. Organizacja badań towarzyszących.**

Nawet jeśli testuje się wydzielony proces magnetycznej wymiany anionowej normą jest wykonywanie badań wiążących metodę z pozostałymi etapami oczyszczania wody. Testy te raczej nie są prowadzone w sposób ciągły, lecz w formie serii badawczych. Głównym procesem badanym w powiązaniu z omawianą metodą oczyszczania wody jest koagulacja. W dalszej kolejności brane są pod uwagę procesy utleniania i dezynfekcji, adsorpcji oraz separacji membranowej.

### **8. Realizacja cyklu badań zgodnie z przyjętym planem.**

Przed właściwym rozpoczęciem każdego z etapów badań kluczowe znaczenie mają trzy działania:

- przygotowanie instalacji badawczej,
- przygotowanie żywicy,
- doprowadzenie żywicy do pracy w warunkach ustalonych.

Przygotowanie instalacji omówiono obszernie przy okazji charakterystyki jej wymaganych połączeń (punkt 4).

Badania pilotowe nie wymagają tak szczególnego postępowania z wodą, a także z żywicą przeznaczoną do badań, jak to miało miejsce w wypadku testów naczyniowych. Warto jednak zwrócić uwagę na problem odmierzenia objętości pierwotnego wsadu żywicy do reaktora. Nie można w tym celu skorzystać bezpośrednio z objętości zawartych w opakowaniach przeznaczonych do transportu, ponieważ materiał ten jest mocno zagęszczony. Należy go spulchnić w większej objętości wody, a następnie przelać do kilku wyskalowanych (najlepiej częściowo przezroczystych) zbiorników i pozostawić do następnego dnia. Po tym czasie obliczona objętość może być porcjami odmierzana i przenoszona do reaktora lub szerzej do układu badawczego jako całości. Stosunkowo łatwo określić objętość wsadu do reaktora, ale już gdy chodzi o wypełnienie całego układu, jest to prawie niemożliwe. Stąd potrzeba przeprowadzania korekt, ujmowania lub dodawania żywicy. Weryfikacja następuje po krótkim czasie potrzebnym do rozprowadzenia żywicy w układzie (obejmuje również osadnik i przewody

cyrkulacyjne). Następnie jest ona powtarzana kilkakrotnie. Należy przy tym uwzględnić zmiany objętości wynikające z pęcznienia żywicy (podrozdział 4.4). Układ reaktora dwustopniowego, jako bardziej rozbudowany, wymaga większego zaangażowania przy korektach objętości wsadu adsorbentu.



Rys. 5.6. Instalacja pilotowa systemu dwustopniowego o wydajności  $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$  [25]

Na komentarz zasługuje kwestia uzyskania warunków ustalonych procesu. Ma ona dwa aspekty. Ten mniej istotny dotyczy pytania o zastosowanie żywicy „fabrycznie świeżej” czy używanej. W wypadku tej pierwszej opcji trzeba zarezerwować kilka dodatkowych dni badań na doprowadzenie adsorbentu do stanu równowagi wymiana jonowa–regeneracja, usunięcia frakcji słabo aglomerujących, itp. W wypadku zastosowania żywicy używanej procedura jest prostsza i ogranicza się zazwyczaj do osiągnięcia stabilnych wartości założonych w planie badań parametrów procesu (dawki adsorbentu, krotności wymiany, stopnia regeneracji). Względna stałość wartości parametrów procesowych to drugi ze wspomnianych aspektów. O stabilności można mówić wówczas, gdy codzienne zabiegi związane utrzymaniem założonych wartości parametrów procesowych nie są potrzebne lub gdy zakres interwencji jest akcepto-

walnie mały i nie narusza istotnie warunków równowagi (podrozdział 7.14). Sposób szacowania wartości czasu niezbędnego do uzyskania założonej wartości krotności wymiany podczas rozruchu instalacji przedstawiono w pracy [32].

Tabela 5.3. Przykład zestawienia głównych założeń instalacji i badań pilotowych (uwzględniono wyłącznie wartości tych wskaźników, które mają cechy uniwersalne)

Instalacja badawcza	
Typ reaktora	dwustopniowy (DS)
Liczba reaktorów	2
Wymiary reaktora (a × b × h) [m]	...
Objętość wody w reaktorze [m <sup>3</sup> ]	...
Typ mieszadła	śmigłowe, jednostopniowe
Średnica mieszadła [m]	...
Typ osadnika	pionowy o przekroju kwadratowym
Wymiary części sedymentacyjnej osadnika (a × b × h)	...
Pojemność części sedymentacyjnej osadnika [m <sup>3</sup> ]	...
Pojemność części osadowej osadnika [m <sup>3</sup> ]	...
Pojemność zbiornika żywicy zregenerowanej [m <sup>3</sup> ]	...
Pojemność zbiornika regeneracji [m <sup>3</sup> ]	...
Pojemność zbiornika świeżego środka regenerującego [m <sup>3</sup> ]	...
Pojemność zbiornika używanego środka regenerującego [m <sup>3</sup> ]	...
Parametry zadawane przez operatora	
Czas prowadzenia badań [d]	ok. 400
Zakres wartości strumienia objętości wody zasilającej reaktor [m <sup>3</sup> /h]	0,4–1,0
Rodzaj wody zasilającej	powierzchniowa/surowa
Zakres czasu kontaktu w reaktorze [min]	15–37,5
Zakres dawek żywicy [dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	10–30
Zakres krotności wymiany m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	1000–3000
Zakres intensywność mieszania [1/min]	150–200
Stopień regeneracji [%]	3–10
Częstość regeneracji [1/d]	0,5–1,0
Stężenie roztworu regenerującego (NaCl) [%]	10–15
Dawka środka regenerującego [m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (BV)]	1,5–3
Wielokrotne wykorzystanie środka regenerującego	tak
Wymagana skuteczność procesu	może być definiowana na wiele sposobów
Istotne parametry wynikowe wykorzystywane w eksploatacji procesu	
Zawartość żywicy w leju osadnika [dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> ]	...
Strumień objętości świeżej żywicy [cm <sup>3</sup> /min]	...
Całkowite zużycie roztworu NaCl do regeneracji żywicy [dm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	...
Zużycie świeżego roztworu NaCl do regeneracji żywicy [dm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]	...

## 9. Wyniki badań.

Do kluczowych wyników badań pilotowych należy zaliczyć te, które zawierają odpowiedzi na pytania stawiane przy formułowaniu celów przedsięwzięcia. Do głównych należą pytania dotyczące zasadności zastosowania procesu i jego miejsca w układzie technologicznym, a w dalszej kolejności reguł jego wykorzystania (w tym parametrów procesowych), wytycznych projektowych, kosztów itp. Badania pilotowe stanowią zaawansowany etap weryfikacji przydatności metody, stąd ich wyniki muszą być interpretowane tak, aby uzyskać konkretne i jednoznaczne odpowiedzi.

W wypadku badań pilotowych procesu wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych traktowanego jako proces samodzielny wykorzystuje się przeważnie standardowe zestawy badawcze o wydajności 0,5–1,0 m<sup>3</sup>/h (rys. 5.6). W wypadku badania sekwencji procesów zazwyczaj dostosowuje się wydajności poszczególnych modułów technologicznych do procesu wymagającego największego strumienia objętości. Wówczas wymagana wydajność instalacji jonowymiennej może być nawet istotnie większa od typowej.

## 5.7. Testy złożone

O testach złożonych można mówić wówczas, gdy zainteresowanie badacza wykracza poza proces wymiany anionowej. Badania o tym charakterze mogą być realizowane przy okazji wykonywania testów naczyniowych lub jako uzupełnienie badań pilotowych. Do typowych działań w tym zakresie należą:

- ocena wpływu procesu na skuteczność i parametry koagulacji,
- ocena wpływu koagulacji na skuteczność i parametry procesu magnetycznej wymiany anionowej,
- ocena wpływu procesu magnetycznej wymiany anionowej na skuteczność i parametry adsorpcji z wykorzystaniem PWA lub GWA,
- ocena wpływu procesu na zdolności separacyjne oraz tendencje blokowania membran,
- ocena wpływu procesu na zapotrzebowanie oraz efekty procesów utleniania i dezynfekcji,
- inne działania.

Procedury testów złożonych oparte na badaniach naczyniowych prezentowano m.in. w pracach [24, 33]. Ich koncepcja wykorzystuje test naczyniowy wielokrotnie jako źródło wody do badań procesów prowadzonych po wymianie anionowej. Odpowiednia objętość wody oczyszczonej w wymianie anionowej jest uzyskiwana dzięki wykorzystaniu tzw. próby zbiorczej, która odpowiada ustalonemu zakresowi wartości wskaźnika krotności wymiany. W wypadku gdy inne procesy poprzedzające stanowią źródło wody dla magnetycznej wymiany anionowej, jak w pracach [27–30], postępowanie badawcze opisane w podrozdziałach 5.1–5.6 nie wymaga modyfikacji.



Jeśli źródłem wody do badań nad procesami towarzyszącymi magnetycznej wymianie anionowej jest odpływ z instalacji pilotowej, to testy tych procesów niczym nie różnią się od ich standardowego badania. Przykłady stosownego postępowania badawczego można znaleźć w pracach [16, 25, 26].

## 5.8. Zakres analityczny

Ocena wyników badań procesu wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych w znacznej mierze opiera się na analizach składu i właściwości roztworów poddawanych tym badaniom. Zakres analityczny nie jest w tym wypadku zbiorem skończonym i jest dobierany stosownie do potrzeb i możliwości. Ponieważ głównym substratem procesu są substancje organiczne, to w najprostszym ujęciu analitycznym zasadniczą rolę ogrywają ogólne wskaźniki zawartości związków węgla. W pierwszej kolejności są brane pod uwagę wskaźniki absorpcji w 254 nm oraz zawartości rozpuszczonego węgla organicznego (RWO). W obu wypadkach próbki wody muszą być sączone przez odpowiedni filtr membranowy o średnicy porów 0,45  $\mu\text{m}$  [43]. Konieczność ta wynika zarówno z potrzeby oddzielenia żywicy od wody, jak i z faktu, że substratem procesu są substancje rozpuszczone. Dotyczy ona wszystkich analiz prowadzonych w wodach po kontakcie z żywicą proszkową. Kolejnym parametrem pośrednio wskazującym na zawartość naturalnych substancji organicznych jest barwa wody. Trzy wymienione wskaźniki tworzą podstawowy zakres ilościowej (w ograniczonym stopniu również jakościowej) oceny usuwania substratów organicznych w wymianie anionowej, który umożliwia kontrolę procesu na poziomie podstawowym.

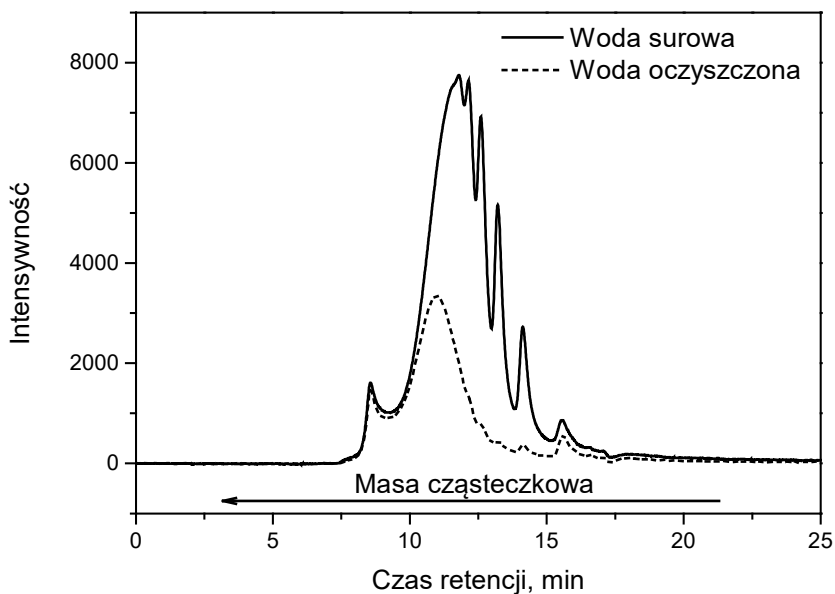
O ile w warunkach ustabilizowanej eksploatacji procesu w skali technicznej ograniczony zakres analityczny bywa wystarczający, to zarówno na etapie weryfikacji przydatności metody, jak i w realizacji zadań o charakterze poznawczym potrzebny jest znacznie bardziej rozwinięty zakres pomiarów. W szerszym ujęciu badawczym zwraca się uwagę przede wszystkim na zróżnicowanie jakościowe składników organicznych oraz ich konkurentów w dążeniu do centrów aktywnych jonitu, produkty przemian NMO w procesach ciągu technologicznego, właściwości oczyszczanego roztworu oraz cechy samego adsorbentu, zarówno w stanie świeżym bądź zregenerowanym, jak i wysyconym.

Z uwagi na nieskończoną różnorodność strukturalną naturalnych substancji organicznych nie mogą one podlegać identyfikacji. Ich charakterystyka jakościowa opiera się na wykorzystaniu technik analitycznych umożliwiających rozróżnienie grup związków chemicznych o różnych właściwościach, jak np. (przywołano wybrane przykłady prac wykorzystujących wymienione techniki):

- rozdział wielkości cząsteczek z wykorzystaniem separacji membranowej [45],
- rozdział wielkości cząsteczek z użyciem chromatografii wykluczenia z detekcją UV [22, 42] oraz DAD (detektor diodowy) [50],

- rozdział wielkości cząsteczek z użyciem chromatografii wykluczenia z detekcją RWO [37],
- frakcjonowanie NMO z wykorzystaniem adsorbentów o działaniu selektywnym [44],
- ocena zawartości grup funkcyjnych, w szczególności grup kwasowych NMO za pomocą metody miareczkowania potencjometrycznego [7, 18],
- ocena zawartości grup funkcyjnych NMO z wykorzystaniem metod opartych na spektrometrii mas [38],
- charakterystyka fluorescencyjna NMO [35],
- charakterystyka NMO oparta na analizie widma, absorbancji właściwej [1, 6] lub wartości absorbancji przy kilku charakterystycznych długościach fali [17],
- zawartość frakcji biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego (BRWO) [49],
- zawartość frakcji biologicznie przyswajalnego węgla organicznego (PWO) [48].

Przykład analizy rozkładu wielkości cząsteczek NMO w wodzie oczyszczanej w procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej pokazano na rysunku 5.7. Szeroki zakres możliwości analitycznych w charakterystyce składników organicznych wody, które znajdują zastosowanie również w badaniach procesu magnetycznej wymiany anionowej, przedstawiono m.in. w pracach [20, 21, 36].



Rys. 5.7. Rozkłady wielkości cząsteczek NMO wody surowej oraz oczyszczonej w procesie magnetycznej wymiany anionowej uzyskane metodą chromatografii wykluczenia, przy długości fali 254 nm

W badaniach nad usuwaniem syntetycznych substancji organicznych, które również mogą być wiązane w materiale żywicy anionowymiennej, wykorzystuje się wiele różnych technik właściwych przy identyfikacji określonej substancji. W puli substratów procesu są uwzględniane także aniony nieorganiczne, których zawartości są analizowane przeważnie z wykorzystaniem techniki chromatografii jonowej [6].

Innym przedmiotem badań są produkty przemian chemicznych i biochemicznych zachodzących w wodzie oczyszczanej przy współdziałaniu procesu wymiany anionowej. Najczęściej są analizowane uboczne produkty utleniania lub dezynfekcji składników wody (trójhalemetany, kwasy halogenooctowe, bromiany(V), nitrozoaminy) lub potencjał ich tworzenia. Trzy pierwsze są badane z uwagi na zdolność wymiany anionowej do usuwania ich prekursorów z wody, ostatni ze względu na potencjalne ryzyko uwalniania prekursorów tych substancji z grup funkcyjnych anionitów [39].

Efekty procesu magnetycznej wymiany anionowej zależą nie tylko od zawartych w oczyszczanym medium składników organicznych i nieorganicznych, ale także od szeregu właściwości samego roztworu, tworzącego środowisko reakcji wymiany. Należą do nich przede wszystkim (przywołano wybrane przykłady prac, w których korzystano z wymienianych wskaźników):

- temperatura [14],
- pH [11],
- przewodność [13],
- potencjał zeta [23],
- gęstość ładunku [7],
- siła jonowa roztworu [7].

Ponadto, zwłaszcza w badaniach dotyczących tworzenia nowych adsorbentów magnetycznych, są wykorzystywane metody służące charakteryzowaniu tych materiałów, jak np. [41]:

- badanie termogravimetryczne (ocena zawartości komponentu magnetycznego) [8],
- badanie magnetometryczne (charakterystyka magnetyczna adsorbentu: krzywe magnetyzacji, magnetyzacja nasycenia),
- analiza elementarna (ustalenie składu pierwiastkowego),
- dyfraktometria rentgenowska (charakterystyka budowy granul adsorbentu),
- transmisyjna mikroskopia elektronowa (badanie obrazowe cząstek magnetycznych),
- skaningowa mikroskopia elektronowa (morfologia mikrosfer adsorbentów) [46],
- skanująca laserowa mikroskopia konfokalna (rozkład cząstek magnetycznych w ziarnie adsorbentu),
- spektroskopia fourierowska w podczerwieni (badanie grup funkcyjnych i struktury wiązań chemicznych, w celu np. weryfikacji skuteczności metod syntezy adsorbentów),

- atomowa spektroskopia absorpcyjna (np. kontrola stabilności komponentu magnetycznego poprzez pomiar zawartości żelaza w odcieku) [19],
- analiza izoterm adsorpcji par azotu (określanie powierzchni właściwej adsorbentu),
- analiza porozymetryczna (wymiarowanie rozkładu wielkości porów) [51],
- procedury wyznaczania wartości całkowitej zdolności jonowymiennej [40, 47],
- procedury wyznaczania wartości roboczej zdolności jonowymiennej [15].

## 5.9. Podsumowanie

Procedury badawcze mają swój oczywisty cel. Jest nim zgłębianie mechanizmów procesu, potwierdzanie zasadności jego stosowania oraz poszukiwanie reguł prowadzenia procesu, co z kolei bezpośrednio przekłada się na parametry procesowe i ich wykorzystanie. Procedury są o tyle sensowne, o ile dobrze służą tym celom. Przestrzeganie wypracowanych reguł pozwala minimalizować ryzyko błędu oraz umożliwia porównywanie danych uzyskiwanych w różnych badaniach. Warto je znać, rozumieć i umieć z nich korzystać, również poprzez wprowadzanie modyfikacji.

W wielu wypadkach uzyskanie oryginalnych wyników wymaga zastosowania niestandardowego postępowania badawczego. Dotyczy to zwłaszcza badań nad procesami budującymi jeszcze swoją pozycję w technologii. Dlatego należy oczekiwać, że przedstawione tu standardy metod badawczych będą ewoluowały. Niezależnie od kierunku tych zmian każdy uzyskany wynik będzie ściśle powiązany z metodą. Podobnie jak źródłem interpretacji danych oraz zależności procesowych opisywanych w tej pracy jest zawarty w tym rozdziale zakres metodyczny.

## Literatura do rozdziału 5

- [1] ATES N. INCETAN F.B., *Competition impact of sulfate on NOM removal by anion-exchange resins in high-sulfate and low-SUVA waters*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013, Vol. 52, 14261–14269.
- [2] BOYER T.H., MILLER C.T., SINGER P.C., *Advances in modeling completely mixed flow reactors for ion exchange*, Journal of Environmental Engineering ASCE, 2010, Vol. 136, No. 10, 1128–1138.
- [3] BOYER T.H., MILLER C.T., SINGER P.C., *Modeling the removal of dissolved organic carbon by ion exchange in a completely mixed flow reactor*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 8–9, 1897–1906.
- [4] BOYER T.H., *Removal of dissolved organic matter by magnetic ion exchange resin*, Water Pollution: Current Pollution Reports, 2015, Vol. 1, No. 3, 142–154.
- [5] BOYER T.H., *Removal of natural organic matter by anion exchange: Multiscale experimentation and mathematical modeling*, PhD dissertation at University of North Carolina, Chapel Hill, 2008.

- [6] BOYER T.H., SINGER P.C., *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, 2865–2876.
- [7] BOYER T.H., SINGER P.C., *Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange*, Environmental Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 2, 608–613.
- [8] CHEN W., LIU Y., LIU C., *Preparation and use of magnetic poly(glycidyl methacrylate) resin in drinking water treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, Vol. 130, No. 1, 106–112.
- [9] COMSTOCK S.E., BOYER T.H., *Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 241, 366–375.
- [10] CRITTENDEN J.C., TRUSSEL R.R., BORCHARDT J.H., HOWE K.J., *Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [11] DING L., LU X., DENG H., ZHANG X., *Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin*, Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 51, No. 34, 11226–11235.
- [12] GIERAK A., *Analiza jonów nieorganicznych w wodzie metodą chromatografii jonowej*, Ochrona Środowiska, 1997, tom 19, nr 2, 19–27.
- [13] HU Y., BOYER T.H., *Integrated bicarbonate-form ion exchange treatment and regeneration for DOC removal: Model development and pilot plant study*, Water Research, 2017, Vol. 115, 40–49.
- [14] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J.P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water*, Water Research, 2005, Vol. 39, No. 9, 1699–1708.
- [15] Jonity. Metody badań. Oznaczenie użytkowej zdolności wymiennej anionitów, PN-93/C-04860-14.
- [16] KABSCH-KORBUTOWICZ M., BIŁYK A., MOŁCZAN M., *The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance*, Polish Journal of Environmental Studies, 2006, Vol. 15, No. 5, 719–725.
- [17] KORSHIN G., CHOW C.W.K., FABRIS R., DRIKAS M., *Absorbance spectroscopy-based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights*, Water Research, 2009, Vol. 43, No. 6, 1541–1548.
- [18] LI W.T., Z. XU Z.X., SHUANG C.D., ZHOU Q., LI H.B., LI A.M., *Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile effluents by NDMP anion exchange process: efficiency and mechanism*, Environmental Science and Pollution Research, 2016, Vol. 23, No. 6, 5635–5643.
- [19] MA Y., ZHOU Q., LI A., SHUANG C., SHI Q., ZHANG M., *Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of p-nitrophenol and chlorotetracycline*, Journal of Hazardous Materials, 2014, Vol. 266, 84–93.
- [20] MACHI J., MOŁCZAN M., *Metody charakterystyki naturalnych organicznych składników wód ujmowanych z przeznaczeniem do spożycia przez ludzi*, Ochrona Środowiska, 2016, tom 38, nr 4, 25–32
- [21] MATILAINEN A., GJESSING E.T., LAHTINEN T., HED L., BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M., *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, 1431–1442.
- [22] MERGEN M.R.D., ADAMS B.J., VERO G.M., PRICE T.A., PARSONS S.A., JEFFERSON B., JARVIS P., *Characterisation of natural organic matter removed by magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup> Resin)*, Water Science and Technology: Water Supply, 2009, Vol. 9, No. 2, 199–205.
- [23] MERGEN M.R.D., JEFFERSON B., PARSONS S.A., JARVIS P., *Magnetic ion exchange resin treatment: impact of water type and resin use*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 8–9, 1977–1988.
- [24] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., CELER K., *Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup> DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, tom 27, nr 2, 3–7.

- [25] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., SICIŃSKI T., STRÓŻ J., *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC*, *Ochrona Środowiska*, 2005, tom 27, nr 4, 19–26.
- [26] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Usuwanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany jonowej, koagulacji i adsorpcji*, *Inżynieria i Ochrona Środowiska*, 2006, tom 9, nr 2, 185–195.
- [27] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA A., *Badania wpływu charakterystyki zanieczyszczeń organicznych wody powierzchniowej na zmianę zakresu stosowalności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, *Ochrona Środowiska*, 2006, tom 28, nr 4, 45–48.
- [28] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA A., *Fracja anionowa rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie uzdatnianej dla Wrocławia w ZPW Mokry Dwór*, *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*, 2007, tom 81, nr 4, 13–16.
- [29] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA A., *Wpływ układu oczyszczania wody na zakres stosowalności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, *Ochrona Środowiska*, 2007, tom 29, nr 1, 11–17.
- [30] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA-PORTELA A.M., *Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej*, *Ochrona Środowiska*, 2009, tom 31, nr 1, 31–36.
- [31] MOŁCZAN M., *Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, *Ochrona Środowiska*, 2007, tom 29, nr 1, 45–48.
- [32] MOŁCZAN M., *Proces magnetycznej wymiany anionowej w zadaniach (w opracowaniu)*.
- [33] MOŁCZAN M., SZLACHTA M., *Anion exchange pretreatment for the removal of natural organic matter from humic reach water*, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2011, Vol. 11, No. 6, 699–710.
- [34] MOŁCZAN M., *Wpływ zjawiska pęcznienia na pomiar dawki żywicy jonowymiennej MIEX<sup>®</sup>*, *Ochrona Środowiska*, 2013, tom 35, nr 2, 9–13.
- [35] PALOMINO P.A., BOYER T.H., *Magnetic ion exchange (MIEX) treatment of surface water, groundwater, and landfill leachate wastewater: Effect on organic matter fluorescence*, *Separation Science and Technology*, 2013, Vol. 48, No. 15, 2277–2286.
- [36] PAN Y., LI H., ZHANG X., LI A., *Characterization of natural organic matter in drinking water: Sample preparation and analytical approaches*, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 2016, Vol. 12, 23–30.
- [37] PRAMANIK B.K., RODDICK F.A., FAN L., *Combining coagulation/MIEX with biological activated carbon treatment to control organic fouling in the microfiltration of secondary effluent*, *Membranes (Basel)*, 2016, Vol. 6, No. 3, 39(1–14).
- [38] REEMTSMA T., THESE A., *Comparative investigation of low-molecular-weight fulvic acids of different origin by SEC-Q-TOF-MS: New insights into structure and formation*, *Environmental Science and Technology*, 2005, Vol. 39, No. 10, 3507–3512.
- [39] SGROI M., VAGLIASINDI F.G.A., SNYDER S.A., ROCCARO P., *N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursors in water and wastewater: A review on formation and removal*, *Chemosphere*, 2018, Vol. 191, 685–703.
- [40] SHUANG C., PAN F., ZHOU Q., LI A., LI P., *Magnetic polyacrylic anion exchange resin: preparation, characterization and adsorption behavior of humic acid*, *Industrial and Engineering Chemical Research*, 2012, Vol. 51, No. 11, 4380–4387.
- [41] SHUANG C., LI P., ZHOU Q., ZHANG M., ZHOU Y., *Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes*, *Water Research*, 2012, Vol. 46, No. 14, 4417–4426.
- [42] SLUNJSKI M., CADEE K., TATTERSALL J., *MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process*, [w:] *Proceedings Aquatech*, Amsterdam, 2000.
- [43] *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22<sup>th</sup> Edition, APHA, AWWA, WEF, Washington, 2012.

- 
- [44] URBANOWSKA A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Characteristics of natural organic matter removed from water along with its treatment*, Environment Protection Engineering, 2016, Vol. 42, No. 2, 183–195.
- [45] URBANOWSKA A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *The properties of NOM particles removed from water in ultrafiltration, ion exchange and integrated processes*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, 13453–13461.
- [46] WALKER K.M., BOYER T.H., *Long-term performance of bicarbonate-form anion exchange: Removal of dissolved organic matter and bromide from the St. Johns River, FL, USA*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 9, 2875–2886.
- [47] WANG Q., MA Y., LI A., WANG J., MA R., *Study on the removal of dissolved organic matters in the raw water by a new magnetic anion-exchange resin*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, No. 2, 572–581.
- [48] WARTON B., HEITZ A., ZAPPIA L.R., FRANZMANN P.D., MASTERS D., JOLL C.A., ALESSANDRINO M., ALLPIKE B., O'LEARY B., R. KAGI R.I., *Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility*, Journal AWWA, 2007, Vol. 99, No. 1, 89–101.
- [49] WOLSKA M., *An evaluation of organic substance fraction removal during ion exchange with Miex-DOC resin*, Environmental Science and Pollution Research, 2015, Vol. 22, 10360–10366.
- [50] YAN M., KORSHIN G., WANG D., CAI Z., *Characterization of dissolved organic matter using high-performance liquid chromatography (HPLC) – size exclusion chromatography (SEC) with a multiple wavelength absorbance detector*, Chemosphere, 2012, Vol. 87, No. 8, 879–885.
- [51] ZHOU Q., WANG W., SHUANG C., WANG M., MA Y., LI A., *Reusable magnetic microspheres for efficient removal of atrazine in aqueous media*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 253, 190–197.





## 6. Rodzaje reaktorów

Wykorzystaniu materiałów procesowych (eksploatacyjnych) w oczyszczaniu wody zawsze towarzyszą urządzenia (reaktory), w których materiały te są umieszczone. Specyfika budowy i zasada działania reaktorów wpływają na wybór i wartości parametrów procesowych. Podobnie jest w wypadku żywic magnetycznych.

Dotychczas opracowano dwa podstawowe typy reaktorów procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych:

- układ dwustopniowy z wydzieloną komorą reakcji oraz osadnikiem,
- układ jednostopniowy z komorą reakcji zespoloną z osadnikiem,

oraz ich modyfikacje. Prezentowana w pracy koncepcja parametrów procesu i ich wykorzystania w jego prowadzeniu (rozdział 7) obejmuje oba wymienione typy reaktorów. Ponadto jest jeszcze znanych kilka dalszych rozwiązań i koncepcji o mniejszej skali zastosowań, wśród nich m.in. reaktory hybrydowe.

### 6.1. Reaktor dwustopniowy (DS)

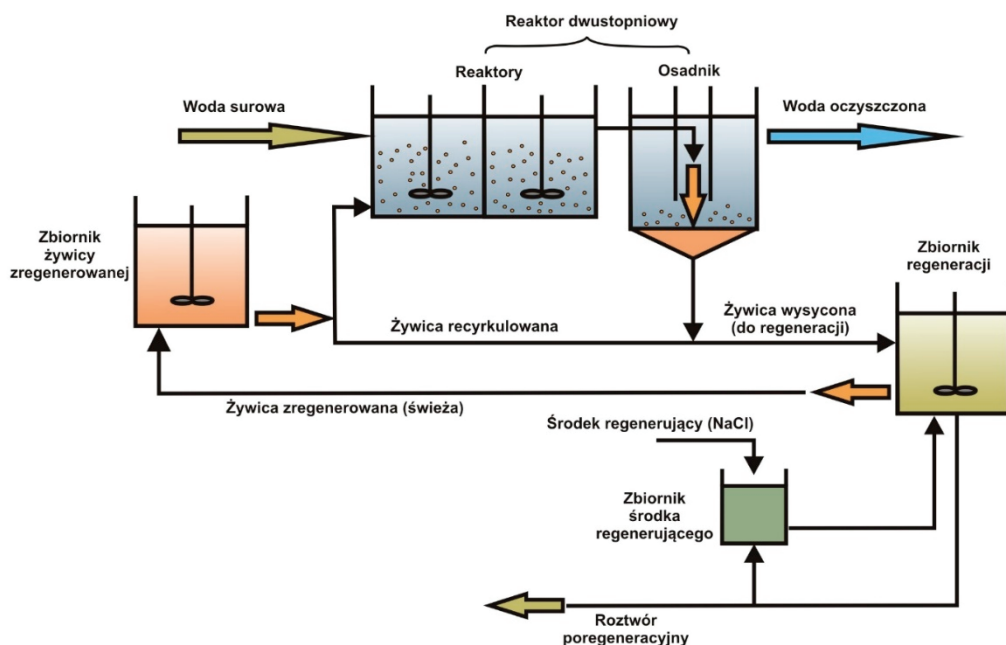
Historycznie pierwszym rozwiązaniem [31] był opatentowany w 2003 roku [24], układ nazwany dwustopniowym, o budowie zbliżonej do reaktorów koagulacji objętościowej i następującym schemacie działania:

1. pierwszą fazę procesu tworzy strefa kontaktu wody i adsorbentu w komorze reakcji,
2. drugą fazę procesu stanowi separacja adsorbentu ze strumienia wody w osadniku,
3. odseparowana żywica jest zwracana do reaktora i wykorzystywana powtórnie.

Schemat działania układu dwustopniowego pokazano na rysunku 6.1.

Przy względnie stałym strumieniu objętości oczyszczanej wody oraz ustalonej objętości komór reakcji (względnie stały czas kontaktu), o skuteczności procesu decyduje w pierwszej kolejności koncentracja żywicy w reaktorze. Utrzymanie założonej zawartości żywicy w reaktorze wymaga w tym wypadku prowadzenia cyrkulacji żywicy między osadnikiem a komorą kontaktu. Cyrkulacja jest wykonalna, jeśli jej

strumień jest wielokrotnie mniejszy od strumienia oczyszczanej wody. Ten warunek będzie spełniony, gdy koncentracja żywicy w leju osadnika będzie wielokrotnie większa od założonej zawartości żywicy w komorze kontaktu. Kolejnym warunkiem stabilnej pracy układu dwustopniowego jest względna stałość zawartości żywicy zgromadzonej w leju osadnika (pomimo jej ciągłego odprowadzania). Niestabilność pracy osadnika, a tym samym zmienne koncentracje żywicy w leju powodują, że trudne lub niemożliwe staje się prowadzenie procesu przy stałych nastawach procesowych. Bazę cyrkulacji stanowi bowiem nie ilość podawanej żywicy, ale mieszanina wody i żywicy przy ich zmiennych proporcjach. W celu utrzymania stałego wysycenia żywicy znajdującej się obiegu osadnik–komora kontaktu konieczne jest usuwanie części żywicy do regeneracji oraz uzupełnianie tego ubytku żywicą świeżą (zregenerowaną).



Rys. 6.1. Schemat układu reaktora dwustopniowego procesu magnetycznej wymiany anionowej (na podstawie [21])

Na podstawie tej krótkiej charakterystyki można wskazać główne parametry procesowe układu dwustopniowego oraz ich uwarunkowania:

1. czas przetrzymania w komorze kontaktu – wartość względnie stała przy ustalonej wydajności instalacji,
2. zawartość żywicy w komorze kontaktu – wartość w ograniczonym zakresie podlegająca regulacji zadawana przez operatora w zależności od potrzeb,

3. zawartość żywicy w recyrkulacji (równa koncentracji żywicy wydzielonej w leju osadnika) – wartość uwarunkowana głównie stanem równowagi strumienia żywicy dopływającego i odpływającego z leja osadnika,
4. stopień wysycenia żywicy – charakteryzowany najczęściej poprzez krotność wymiany objętości żywicy (podrozdział 7.6) i ustalany poprzez wzajemną relację żywicy świeżej i wysyczonej w układzie (podrozdziały 7.3 i 7.5). Relacja ta pozostaje także w związku z koncentracją żywicy w komorze kontaktu, ponieważ utrzymanie stałej zawartości żywicy wymaga, aby każda porcja żywicy skierowana do regeneracji była zastąpiona równoważną (nie równą!) porcją żywicy świeżej (zregenerowanej),
5. podział strumienia żywicy odbieranej z osadnika na dwie części składowe (część zawracana do reaktora i część kierowana do regeneracji) – podział ten określa wartość tzw. stopnia regeneracji (R) (podrozdział 7.3),
6. obciążenie hydrauliczne powierzchni reaktora i osadnika – z uwagi na magnetyczne właściwości granul ich wartości mogą być relatywnie duże,
7. straty żywicy, które muszą być systematycznie uzupełniane, zależą od szeregu czynników związanych z hydrauliką układu, starzeniem się żywicy, itp. i są wyrównywane poprzez okresowe wprowadzanie do układu porcji żywicy świeżej (nowej).

Pełny zestaw parametrów procesu oraz reguły ich stosowania opisano w rozdziale 7.

Poza odrębnością komory reakcji i zbiornika separacji adsorbentu magnetycznego, kluczowym wyróżnikiem systemu dwustopniowego jest zawartość żywicy w komorze reakcji, która przeważnie mieści się w granicach  $10\text{--}30\text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Pozostałe cechy operacyjne są pochodną dwóch wymienionych atrybutów tego rozwiązania. Czas przetrzymania w komorze reakcji to kilkadziesiąt minut (najczęściej  $20\text{--}30\text{ min}$ ). Koncentracje żywicy wysyczonej odbieranej z leja osadnika oraz zregenerowanej kierowanej do komory reakcji mieszczą się w przedziale  $100\text{--}200\text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Wyczerpana żywica jest gromadzona w zbiorniku regeneracji i tam okresowo (porcjowo) poddawana regeneracji. W trakcie regeneracji wyczerpany adsorbent trafia do dodatkowego zbiornika pośredniego (nie uwzględnionego na rys. 6.1) lub nie jest gromadzona. Strumień żywicy recyrkulowanej jest uzupełniany żywicą zregenerowaną w ilości równoważnej żywicy kierowanej do regeneracji.

System jest dobrze przystosowany do dużych wydajności. Do 2005 roku stanowił jedyne dostępne rozwiązanie, następnie wyparte w większości zastosowań przez układ HR. System DS jest operacyjnie bardziej złożony i wymaga większej kubatury urządzeń. Wykazuje też kilkakrotnie większe straty adsorbentu [36]. Po 2005 roku układy dwustopniowe były budowane sporadycznie, przeważnie w powiązaniu z relatywnie dużą wydajnością instalacji. Przeciętna wydajność instalacji systemu DS jest większa niż w wypadku istniejących instalacji systemu HR [20]. W układach dwustopniowych istnieją większe możliwości regulacji zawartości żywicy, która jest tu relatywnie mała, niż w wypadku reaktorów systemu jednostopniowego, cechujących się skrajnie dużą

zawartością adsorbentu. Rozdzielenie komory reakcji i osadnika pozwala też lepiej panować nad dystrybucją adsorbentu w reaktorze. Budowa reaktora DS bardziej sprzyja integracji systemu z innymi procesami technologicznymi w formie reaktorów hybrydowych (podrozdział 6.4).

## 6.2. Reaktor zespolony z osadnikiem (HR)

Podstawą konstrukcji układu jednostopniowego były spostrzeżenia, które opisano w pracy [23]. Biorąc pod uwagę dwa czynniki (zawartość adsorbentu i czasu kontaktu), których znaczenie dla kinetyki wymiany jonów chlorkowych żywicy na anionowe formy RWO należy uznać za kluczowe, określono wzajemne relacje tych parametrów w kontekście osiągniętej skuteczności procesu. Okazało się, że zwiększenie skuteczności usuwania organicznych substratów anionowych można osiągnąć zarówno przez zwiększenie czasu przetrzymania (do pewnej wartości granicznej), jak i przez zwiększenie zawartości żywicy w reaktorze. Logiczne wydało się wybranie tej drugiej możliwości, czyli podjęcie próby budowy reaktora o możliwie dużej koncentracji żywicy (o zakresach wartości koncentracji żywicy pisano w podrozdziale 7.1) i możliwie małym czasie przetrzymania. Inne konsekwencje wynikające z analiz wykonanych w pracy [23] omówiono w podrozdziale 7.9.3.

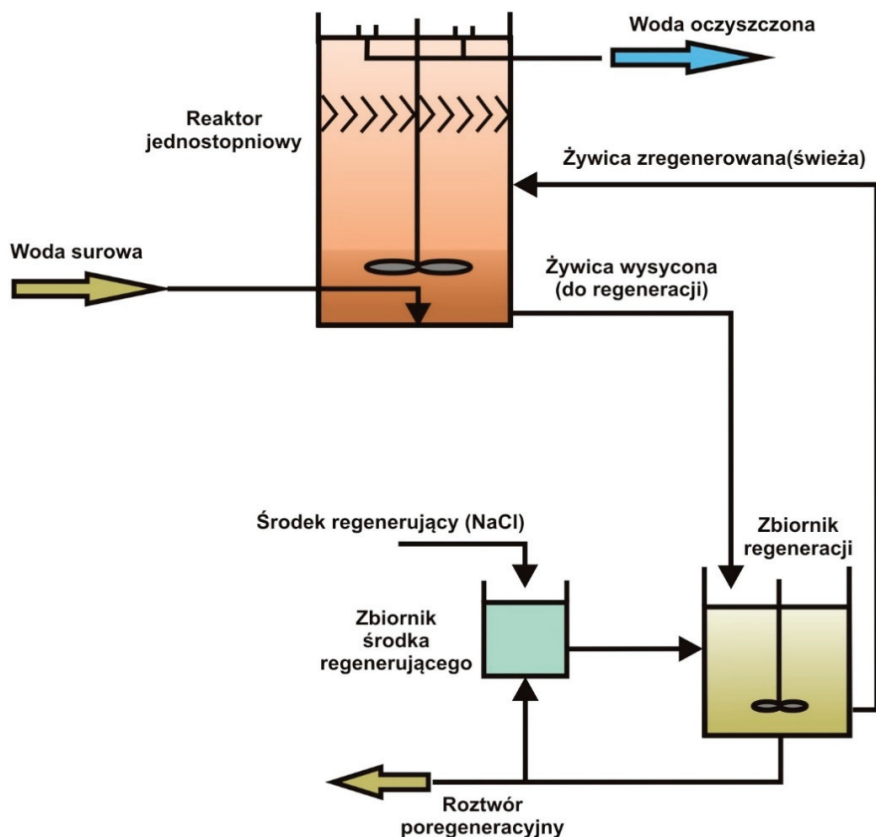
Dążenie do maksymalizacji koncentracji żywicy wskazywało na osadnik, jako przestrzeń w reaktorze DS, w której zawartość żywicy jest największa. Stąd postawiono tezę o zasadności połączenia osadnika i komory kontaktu w jeden reaktor. Biorąc pod uwagę zdolności sedymentacyjne żywicy osadnik okazał się zbędny, a konieczne zatrzymanie żywicy w reaktorze osiągnięto przez odpowiednie zabezpieczenie strefy odpływowej reaktora (zastosowano wkłady lamelowe), tworząc tym samym część sedymentacyjną komory reakcji jako integralny element reaktora, umieszczony powyżej właściwej komory reakcji (rys. 6.2).

Reaktor zbudowany według opisanej koncepcji działa w myśl ogólnych reguł procesu, których jednolitość dla obu systemów (DS i HR) wykazano w rozdziale 7. Oznacza to także, że oba układy są charakteryzowane przez ten sam zestaw parametrów procesowych (mogą przyjmować różne wartości) oraz takie same relacje między tymi parametrami. Kluczowe różnice między układami dotyczą wartości czasu przetrzymania i koncentracji (dawki) adsorbentu oraz sposobu separacji żywicy (osadnik lub część sedymentacyjna reaktora) (rys. 6.1 i 6.2). Pozostałe różnice są ich konsekwencją.

W reaktorze typu HR wyeliminowano potrzebę cyrkulacji żywicy, co stanowiło niewątpliwie jedną z wad układu dwustopniowego:

- a. w bilansie żywicy należało brać pod uwagę jej trzy różne koncentracje (reaktor, osadnik–recyrkulat, zbiornik świeżej żywicy) wobec dwóch w systemie jednostopniowym (reaktor, zbiornik świeżej żywicy),

- b. koncentracja żywicy w osadniku (a tym samym w recyrkulacji) bywała zmienna, a to skutkowało zaburzeniami bilansu adsorbentu w całym układzie.



Rys. 6.2. Schemat układu reaktora jednostopniowego procesu magnetycznej wymiany anionowej (na podstawie [22])

Zwiększenie koncentracji adsorbentu nawet do około  $200 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , spowodowało zmniejszenie strat żywicy, ponieważ jej więzi magnetyczne, przeciwdziałające „ucieczce” granul, działają silniej w stanie zagęszczonym. Z tej samej przyczyny możliwe było zwiększenie wartości obciążenia hydraulicznego powierzchni reaktora, od około  $10 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$  w wypadku układu DS do około  $25 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$  dla układu HR. Zmniejszenie wartości czasu przetrzymania do kilku (kilkunastu) minut spowodowało proporcjonalne zmniejszenie objętości części reaktora stanowiącej komorę reakcji. Objętość całego reaktora (z częścią sedymentacyjną) też okazała się mniejsza od sumy pojemności komory reakcji i osadnika w konfiguracji DS. Specyfika działania reaktora HR, który jest *de facto* reaktorem fluidalnym wspomaganym mieszadłem oraz nad-

budowana część sedymentacyjna sprawiają, że jest to urządzenie względnie wysokie, ale z małą powierzchnią podstawy. W związku z tym całą konstrukcję cechuje mniejsze zapotrzebowanie na powierzchnię.

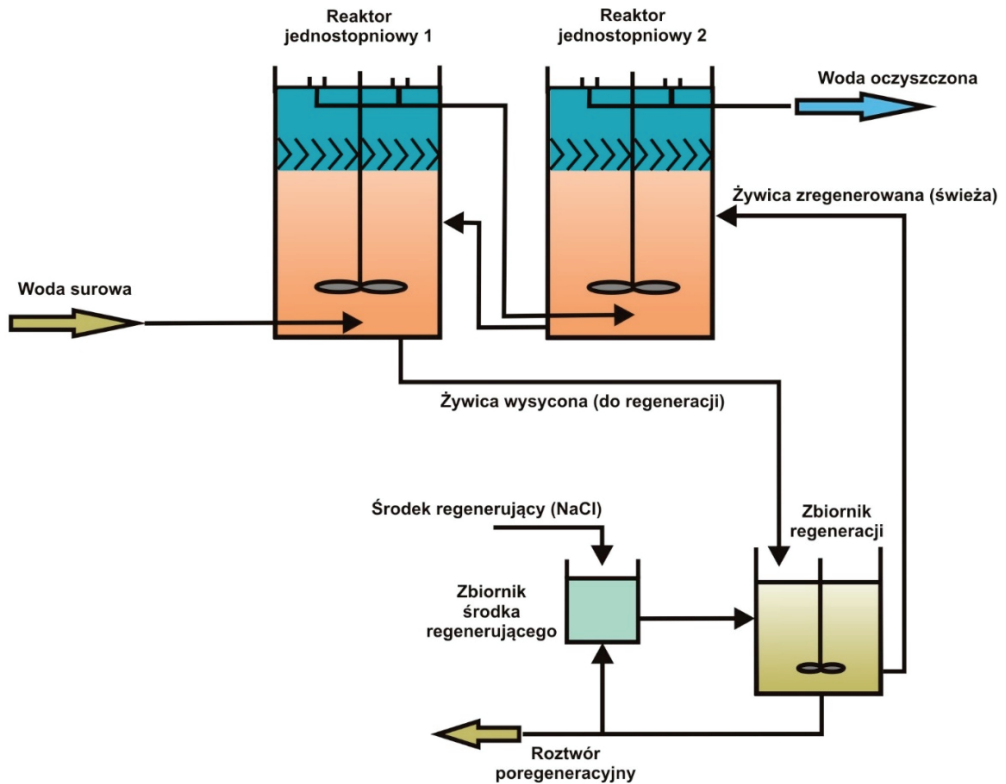
Układ HR (*high-rate*) jest w porównaniu z układem DS rzeczywiście wysokowydajny, ale nie ma rezerwy operacyjnej po stronie zawartości żywicy, której nie można już istotnie zwiększyć. Możliwości regulacyjne procesu ograniczają się w tym wypadku do wartości parametru krotności wymiany lub dawki równoważnej. Takie rozwiązanie ma zatem o jedno narzędzie mniej w systemie umożliwiającym reagowanie na zmienne uwarunkowania zewnętrzne procesu, jak np. zmiany charakterystyki wody surowej. Innym mankamentem reaktora HR jest system mieszania, w którym trudno pogodzić relacje mieszania hydraulicznego i mechanicznego z potrzebami sedymentacji i równomiernej dystrybucji adsorbentu w przestrzeni komory reakcji. W efekcie w dolnej strefie znajduje się żywica o większej koncentracji niż w strefie górnej. Mieszanie było jednym z kluczowych problemów konstrukcyjnych reaktora HR i nadal jest niedoskonałe. Duża koncentracja sprawia, że skupione w aglomeratach granule żywicy nie pozwalają na pełne wykorzystanie zalet kinetycznych adsorbentu o drobnych ziarnach.

Tabela 6.1. Porównanie reaktorów typu DS i HR (na podstawie [36])

Cecha	Typ reaktora	
	<i>dual stage</i> (DS)	<i>high rate</i> (HR)
Wydzielony osadnik	tak	nie
Zawartość żywicy	mniejsza	większa
Czas kontaktu	większy	mniejszy
Obciążenie hydrauliczne powierzchni	mniejsze	większe
Rozproszenie żywicy	lepsze	gorsze
Straty żywicy	większe	mniejsze
Obsługa	trudniejsza	łatwiejsza
Ślad środowiskowy	większy	mniejszy

Układ dwustopniowy ma ustaloną formę konstrukcyjną. Natomiast reaktory typu HR mają obecnie kilka odmian, które są modyfikacjami podstawowego systemu pokazanego na rysunku 6.2. Najważniejszą z tych odmian jest reaktor *high-rate counter current* (HR-CC), który składa się z dwóch szeregowo połączonych reaktorów typu HR (rys. 6.3).

Nazwa „przeciwprądowy” ma swoje źródło w przeciwnych kierunkach przemieszczania się adsorbentu i oczyszczanej wody w układzie reaktorów. Nie jest to nowa koncepcja. Podobne systemy funkcjonują w układach kolumn adsorpcyjnych z granulowanym węglem aktywnym [5, 32]. W wypadku adsorpcji fizycznej zabieg taki powoduje, że silnie wysycony adsorbent kontaktuje się z wodą o dużej zawartości



Rys. 6.3. Schemat układu reaktora jednostopniowego przeciwprądowego (HR-CC) procesu magnetycznej wymiany anionowej (na podstawie [4])

adsorptywu. Dzięki temu równowaga adsorpcji zostaje przesunięta w zakres dużych stężeń i dużej wartości adsorpcji. Pomimo znacznego wysycenia adsorbentu adsorpcja nadal jest możliwa. Z kolei relatywnie świeży adsorbent znajduje się w kontakcie z wodą o mniejszej zawartości adsorptywu, co generuje odpowiednio małe zawartości RWO w wodzie oczyszczonej. Podobny mechanizm działa w wypadku adsorpcji jonowymiennej makroanionów organicznych. W podrozdziałach 4.5 oraz 7.7 dowodząco, że wartość adsorpcji rośnie wraz z rosnącym obciążeniem żywicy MIEX<sup>®</sup> DOC (podrozdział 4.5) lub (co jest tożsame) wraz z malejącą wartością dawki równoważnej (podrozdział 7.7). W efekcie uzyskuje się większy stopień wykorzystania pojemności adsorbentu. Aby uzyskać również małą zawartość RWO w wodzie oczyszczonej należy zastosować kilka (minimum dwa) szeregowo połączonych reaktorów zawierających adsorbent o zróżnicowanym wysyceniu.

W układzie HR-CC (rys. 6.3) zastosowano dwa reaktory HR. Pierwszy jest reaktorem zawierającym żywicę o dużym, a drugi o małym wysyceniu. Powodem dużego

wysycenia adsorbentu w pierwszej komorze jest jej zasilanie wodą surową oraz brak zasilania żywicą zregenerowaną. Do pierwszego reaktora jest kierowana wyłącznie żywica o częściowo wyczerpanej pojemności, opuszczająca drugi reaktor. Ten ubytek adsorbentu w drugim reaktorze jest uzupełniany żywicą zregenerowaną. Do regeneracji trafia wyłącznie silnie wysycona żywica z pierwszego reaktora.

W pracy nie analizowano w sposób szczególny przypadku reaktora HR-CC. Jednak działanie reaktora tego typu co do zasady nie odbiega od opisu wygenerowanego dla reaktora HR. Konfiguracja HR-CC stanowi podwojony reaktor HR z nieco tylko zmienionym systemem obiegu żywicy, który musi być tak samo zrównoważony, jak w wypadku pojedynczego reaktora. W tym wypadku musi być zachowana równowaga obiegu adsorbentu dla każdego z reaktorów oraz dla obu jako całości. W miejsce dwóch strumieni żywicy w wypadku reaktora HR (podrozdział 7.3), w reaktorze HR-CC znajdują się trzy strumienie adsorbentu, które należy zrównoważyć. Tym trzecim jest transport adsorbentu z reaktora nr 2 do reaktora nr 1.

Oba systemy (HR i HR-CC) mają swoje odmiany ciśnieniowe (standardowy reaktor jest urządzeniem otwartym o przepływie grawitacyjnym), korzystne do stosowania w małych instalacjach oczyszczania wody podziemnej. Wariant ciśnieniowy nie może być zastosowany w wypadku reaktora DS. W pracy [11] pokazano rozwiązanie (skala laboratoryjna) układu reaktorów DS w konfiguracji przeciwpływowej, z dwoma szeregowo połączonymi reaktorami tego typu.

### 6.3. Reaktory fluidalne FIX i SIX

Reaktory typu DS i HR są zdecydowanie przeznaczone do współpracy z adsorbentem magnetycznym. Powstały też rozwiązania bardziej uniwersalne. Spośród nich na uwagę zasługują koncepcje reaktora z suspensją żywicy jonowymiennej (SIX) oraz reaktora fluidalnego (FIX). Nazwy SIX i FIX oznaczają jednocześnie procesy technologiczne oraz odpowiadające im konstrukcje reaktorów.

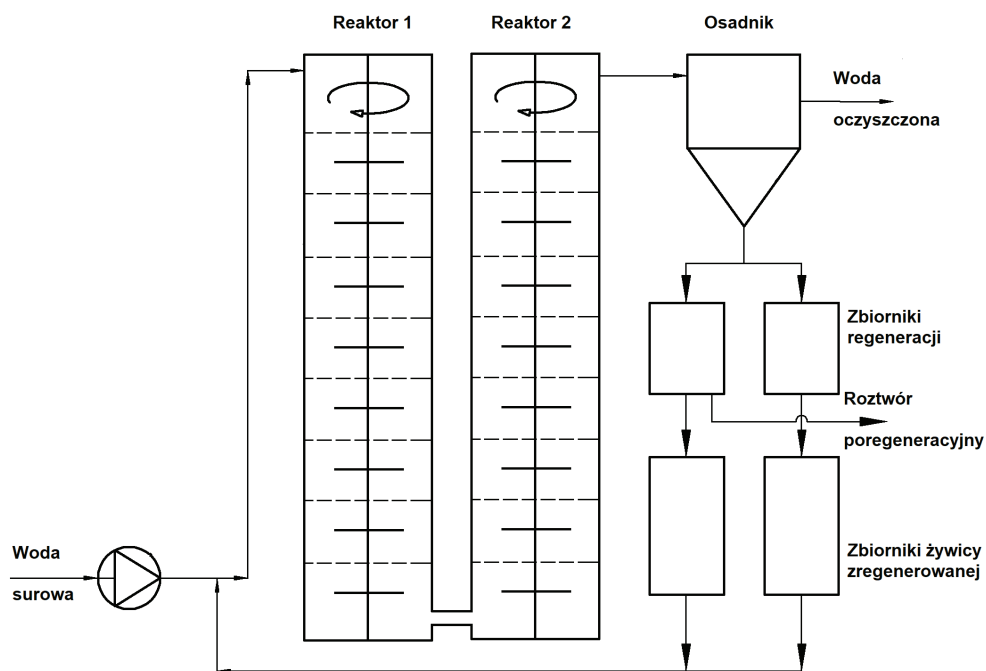
Reaktor FIX jest klasycznym reaktorem fluidalnym z wyłącznym mieszaniem hydraulicznym [6]. Ma najprostszą możliwą formę reaktora wymiany jonowej przystosowanego do usuwania NMO z wody, w którym komora reakcji zasilana jest wodą od dołu, a ziarna adsorbentu unoszone są w strudze wody, tworząc warstwę fluidalną niepodatną na kolmatację. FIX był testowany w warunkach laboratoryjnych [2] i pilotowych [3, 13], ale nigdy nie wyszedł poza skalę badawczą. W tym rozwiązaniu zarówno wartości czasu kontaktu, jak i koncentracji żywicy w reaktorze są zbliżone do typowych parametrów reaktora HR [12].

Proces SIX<sup>®</sup> jest rozwiązaniem, które pojawiło w literaturze około roku 2009 [9] (patent z 2013 roku [8]) i zgodnie z deklaracją jego twórców może bazować na wykorzystaniu żywic jonowymiennych różnych typów, niekoniecznie magnetycznych i niekoniecznie proszkowych [7, 10, 18].



Reaktor SIX<sup>®</sup>, widziany od strony technicznej, mieści w sobie elementy wszystkich przedstawionych w podrozdziałach 6.1 i 6.2 układów reaktorowych procesu magnetycznej wymiany anionowej:

- ma osadnik (jak reaktor DS),
- ma wysoki reaktor fluidalny z mieszadłem (jak reaktor HR),
- zawiera dwa szeregowo połączone reaktory (jak reaktor HR-CC),
- umożliwia pracę ciągłą, bez przerw związanych z regeneracją (jak DS, HR i HR-CC).



Rys. 6.4. Schemat ideowy procesu SIX<sup>®</sup> (na podstawie [8])

Konstrukcję reaktora SIX<sup>®</sup> (rys. 6.4) można uznać za adaptację wcześniejszych rozwiązań umożliwiających korzystanie z szerszej gamy adsorbentów o zróżnicowanych właściwościach. Ponieważ para reaktorów nie pozwala na zatrzymanie adsorbentów niemagnetycznych, konieczne było zastosowanie osadnika. Z uwagi na potrzebę dostosowania reaktora do równomiernego rozprzodzenia różnych adsorbentów w objętości komory reakcji potrzebne było wykorzystanie mieszadła wielostopniowego (w reaktorze HR znajduje się mieszadło jednostopniowe umieszczone w dolnej części reaktora). Ponadto konstrukcje reaktora i mieszadła miały na celu stworzenie reaktora o przepływie tłokowym [8], w którym adsorbent migruje przez reaktor w tempie zbliżonym do prędkości przepływu wody. W przeciwieństwie do

reaktora HR-CC jest to układ współprądowy. Wydaje się, że zastosowanie dwóch szeregowych reaktorów współprądowych miało na celu jedynie zmniejszenie wysokości ewentualnego pojedynczego reaktora, poprzez jej podzielenie na dwie części. Przeciwnie do układu HR-CC proces ma na celu zapewnienia kontaktu oczyszczanej wody z możliwie świeżym adsorbentem. Oznacza to gorsze wykorzystanie jego zdolności wymiennej, ale też większą szybkość reakcji wymiany. W efekcie system SIX<sup>®</sup> charakteryzuje się zbliżonymi do układu reaktora DS parametrami dawki żywicy (<20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) i czasu kontaktu (<30 min), pomimo wykorzystania adsorbentu o kilka- do kilkunastokrotnie większej średnicy ziarna [8]. Czas przebywania adsorbentu w reaktorze SIX<sup>®</sup> jest zbliżony do czasu przepływu oczyszczanej wody przez reaktor, co oznacza istotną odmienność w stosunku do systemów reaktorowych procesu magnetycznej wymiany anionowej, które cechuje wielokrotnie większa wartość czasu przebywania żywicy w reaktorze (podrozdział 7.8). Zastosowanie małej wartości czasu przetrzymania żywicy motywowano również zagrożeniem blokowania powierzchni adsorbentu przez mikroorganizmy, czemu sprzyja długi kontakt żywicy z wodą [15, 17]. W pracy [16] zaproponowano modyfikacje w działaniu reaktora SIX<sup>®</sup> wykorzystujące system mieszania labiryntowego.

W badaniach pokazano, że oba rozwiązania konstrukcyjne reaktorów (FIX i SIX<sup>®</sup>) mogą być równie skuteczne w usuwaniu substancji organicznych z wody jak proces wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej [12, 13, 19]. Jest to tylko kwestia doboru odpowiednich warunków prowadzenia procesu. W procesie SIX<sup>®</sup> znajduje się więcej oryginalnych rozwiązań (np. dążenie do utrzymania małego wysycenia adsorbentu i jego małej zawartości w komorze reakcji), które mogą sprzyjać wielu potencjalnym zastosowaniom. Kluczową zaletą systemów procesowych takich FIX czy SIX<sup>®</sup> jest możliwość działania przy wykorzystaniu niemal dowolnych materiałów jonowymiennych, których właściwości wymienne można lepiej wyselekcjonować, pod kątem struktury NMO obecnej w oczyszczanej wodzie oraz innych właściwości fizyczno-chemicznych źródła wody.

## 6.4. Reaktory hybrydowe

W technologii oczyszczania wody istnieje tendencja do łączenia funkcji urządzeń, poprzez lokowanie wielu pierwotnie odrębnych procesów technologicznych w jednym reaktorze [1]. Współczesne rozwiązania tego typu zyskały miano reaktorów hybrydowych. Właściwości magnetyczne adsorbentu znacząco ułatwiają kształtowanie takich rozwiązań technologicznych. Możliwości łączenia magnetycznej wymiany anionowej w procesie zespolonym dotyczą przede wszystkim:

- koagulacji,
- adsorpcji z wykorzystaniem innych adsorbentów niemagnetycznych,
- separacji membranowej.

Idea procesu hybrydowego z koagulacją wiąże się z komplementarnością frakcji NMO usuwanych w obu metodach [34] oraz możliwością rozdzielnia osadu koagulacyjnego (stanowi odpad procesowy) od wyczerpanej żywicy, która jest zawracana do układu oczyszczania. Reaktory flokulacji są konstrukcyjnie niemal identyczne z układem DS. Rozbieżności mogą dotyczyć jedynie intensywności mieszania. Musi tu dojść do pogodzenia potrzeb związanych z dystrybucją adsorbentu w reaktorze (sprzyja temu większa intensywność mieszania) oraz flokulacją i zachowaniem trwałości struktury kłaczków koagulacyjnych (mniejsza intensywność mieszania jest bardziej sprzyjająca). Konieczne jest też zastosowanie separatora, który wydzieli magnetyczne ziarna żywicy bez jednoczesnego gromadzenia osadu koagulacyjnego.

Podobny sens ma integracja wymiany anionowej z adsorpcją z użyciem pylistego węgla aktywnego (PWA). Taki układ hybrydowy nie wymaga żadnych modyfikacji w budowie i działaniu reaktora typu DS. Oba adsorbenty wymagają też zbliżonych intensywności mieszania. Czasowe dozowanie PWA do reaktorów może być praktykowane w wypadku okresowego pojawiania się w ujmowanej wodzie zanieczyszczeń organicznych, które są uciążliwe, a nie są usuwane w wymianie anionowej, jak np. MIB czy geosmina [35].

Potencjalnie największe możliwości stwarzają układy hybrydowe magnetycznej wymiany anionowej z procesami separacji membranowej, przeważnie w zakresie ultrafiltracji. W literaturze można znaleźć szereg przykładów [14, 25–30, 33], które dowodzą korzyści wynikających z takiego połączenia:

- pozwala na skojarzenie zalet z zastosowania sekwencji procesów realizowanych w kilku reaktorach z korzyściami, które stwarza bardziej kompaktowa struktura jednego reaktora zintegrowanego,
- zachowuje ciągłość działania obu procesów,
- zmniejsza intensywność blokowania powierzchni membran w takim samym stopniu jak w wypadku zastosowania wydzielonego procesu magnetycznej wymiany anionowej w charakterze oczyszczania wstępnego,
- oba procesy mogą uzupełniać swoje zakresy separacyjne w zależności od aktualnego stanu membrany oraz stopnia wyczerpania zdolności wymiennej żywicy,
- proces hybrydowy umożliwia reagowanie na zmiany jakości wody surowej poprzez odpowiednie dostosowanie parametrów zawartości lub obciążenia żywicy,
- membrana stanowi pewną barierę dla przenikania granul żywicy do dalszych etapów oczyszczania, zapewnia 100% odzyskania adsorbentu.

Weryfikowane były też możliwości integracji trzech procesów składowych:

- wymiana anionowa – koagulacja – separacja membranowa [37],
- wymiana anionowa – adsorpcja PWA – separacja membranowa [25].

Systemy hybrydowe z udziałem magnetycznej wymiany anionowej to dopiero koncepcje badane wyłącznie w warunkach laboratoryjnych. Szansę na ich potencjalne wdrożenie stwarzają przede wszystkim modernizacje istniejących układów technologicznych, wykorzystujących jeden z procesów składowych.

## Literatura do rozdziału 6

- [1] ADAMSKI W., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody*, Ochrona Środowiska, 2010, tom 32, nr 1, 3–7.
- [2] CORNELISSEN E.R., BEERENDONK E.F., NEDERLOF M.N., VAN DER HOEK J.P., WESSEL L.P., *Fluidized ion exchange (FIX) to control NOM fouling in ultrafiltration*, Desalination, 2009, Vol. 236, 334–341.
- [3] CORNELISSEN E.R., CHASSERIAUD D., SIEGERS W.G., BEERENDONK E.F., VAN DER KOOIJ D., *Effect of anionic fluidized ion exchange (FIX) pre-treatment on nanofiltration (NF) membrane fouling*, Water Research, 2010, Vol. 44, 3283–3293.
- [4] *Counter Current MIEEX<sup>®</sup> Treatment for High Capacity Ion Exchange Applications*, Ixom Watercare Technical Note ([https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1\\_bb66b99568404857acef55f0679c248f.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1_bb66b99568404857acef55f0679c248f.pdf)) [dostęp w dniu: 19.03.2018].
- [5] CRITTENDEN J.C., TRUSSEL R.R., HAND D.W., HOWE K.J., TCHOBANOGLOUS G., *Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [6] FRANZREB M., HAUSMANN R., HOFFMANN C., HÖLL W.H., *Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds: I. DC fields*, Reactive and Functional Polymers, 2001, Vol. 46, No. 3, 247–257.
- [7] FRIEND-GRAY O.P., *Suspended ion exchange (SIX<sup>®</sup>) for pre-treatment in advanced oxidation and membrane water treatment systems*, [w:] AWWA Water Quality Technology Conference and Exposition, Savannah GA, 2010.
- [8] GALJAARD G., KAMP P., *Ion exchange process with plug flow conditions and short residence times*, Patent WO 2013172710 A1, 21.11.2013.
- [9] GALJAARD G., KAMP P.C., KOREMAN E., *SIX<sup>®</sup>: A new resin treatment technology for drinking water*, [w:] Proceedings Singapore International Water Week, Singapore 2009.
- [10] GALJAARD G., KOREMAN E., METCALFE D., MOORE G. ERICSSON P., *NOM-removal by the SIX<sup>®</sup>-process*, Water Practice and Technology, 2018, Vol. 13, No. 3, 524–541.
- [11] GRAF K.C., CORNWELL D.A., BOYER T.H., *Removal of dissolved organic carbon from surface water by anion exchange and adsorption: bench-scale testing to simulate a two-stage countercurrent process*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 122, 523–532.
- [12] GREFTE A., *Removal of natural organic matter fractions by anion exchange: Impact on drinking water treatment processes and biological stability*, PhD dissertation at Delft University of Technology, Delft 2013.
- [13] GREFTE A., DIGNUM M., CORNELISSEN E.R., RIETVELD L.C., *Natural organic matter removal by ion exchange at different positions in the drinking water treatment lane*, Drinking Water Engineering and Science, 2013, Vol. 6, 1–10.
- [14] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2010, tom 33, nr 3, 27–32.
- [15] KOREMAN E.A., GALJAARD G., *NOM-removal at SWTP Andijk (Netherlands) with a new anion exchange process, called SIX<sup>®</sup>*, Gewässerschutz Wasser Abwasser, Aachen 2016, 50.1–50.13.
- [16] LAVONEN E., BODLUND I., DAHLBERG K., ERIKSSON U., ANDERSSON A., BERTILSSON S., FRÖSEGÅRD C., FRANKE V., GOLOVKO O., AHRENS L., *Pilot scale study of drinking water production with suspended ion exchange and a ceramic microfilter membrane (Dricksvattenberedning med nya reningstekniker – en pilotstudie)*, Svenskt Vatten Utveckling, Report No 2018-07, Bromma, Sweden, 2018.
- [17] LEVCHUK I., RUEDA MÁRQUEZ J.J., SILLANPÄÄ M., *Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review*, Chemosphere, 2018, Vol. 192, 90–104.

- [18] METCALFE D., JARVIS P., ROCKEY C., JUDD S., *Pre-treatment of surface waters for ceramic microfiltration*, Separation and Purification Technology, 2016, Vol. 163, 173–180.
- [19] METCALFE D., ROCKEY C., JEFFERSON B., JUDD S., JARVIS P., *Removal of disinfection by-product precursors by coagulation and an innovative suspended ion exchange process*, Water Research, 2015, Vol. 87, 20–28.
- [20] *MIEX<sup>®</sup> Technology – Current Installations – February 2013*, Orica Watercare, 2013.
- [21] *MIEX<sup>®</sup> Treatment Systems: Dual Stage Configuration*, Ixom Watercare Equipment Brochure ([https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1\\_cdd32498768648ea8f6eba7fc13069ff.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1_cdd32498768648ea8f6eba7fc13069ff.pdf)) [dostęp: 19.03.2018].
- [22] *MIEX<sup>®</sup> Treatment Systems: High Rate Configuration*, Ixom Watercare Equipment Brochure ([https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1\\_b754c0239f9745a3bb734085fe5b1a39.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1_b754c0239f9745a3bb734085fe5b1a39.pdf)) [dostęp: 19.03.2018].
- [23] MOŁCZAN M., *Wpływ dawki żywicy i czasu kontaktu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 3, 35–38.
- [24] NGUYEN H.V., BURSILL D.B., MORRAN J.Y., DRIKAS M., PEARCE V.L., *Water treatment process*. Patent US 6,669,849 B1, 2003.
- [25] RAJCA M., *The treatment of surface water in the hybrid membrane reactor combining ion exchange, adsorption and ultrafiltration*, Architecture Civil Engineering Environment – ACEE, 2013, Vol. 6, No. 1, 81–86.
- [26] RAJCA M., *Układ hybrydowy wymiana jonowa – ultrafiltracja w oczyszczaniu wód w reaktorze membranowym*, Czasopismo Inżynierii Lądowej, Środowiska i Architektury, 2013, tom 30 (z. 60), nr 3, 91–100.
- [27] RAJCA M., *Układ hybrydowy: wymiana jonowa, adsorpcja i ultrafiltracja w oczyszczaniu wód*, Technologia wody, 2012, nr 19(5), 18–22.
- [28] RAJCA M., *Usuwanie zanieczyszczeń z wód w hybrydowym reaktorze membranowym przy współudziale procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, [w:] Proceedings of ECOpole, 2013, tom 7, nr 1, 393–398.
- [29] RAJCA M., *Usuwanie zanieczyszczeń z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC połączonym z ultrafiltracją w reaktorze membranowym z zanurzonym modulem kapilarnym*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 35, nr 4, 39–42.
- [30] RAJCA M., *Wpływ żywicy MIEX<sup>®</sup> na efektywność oczyszczania wody w hybrydowym reaktorze membranowym*, Inżynieria Ekologiczna, 2013, nr 32, 147–155.
- [31] SLUNJSKI M., CADEE K., TATTERSALL J., *MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process*, [w:] *Aquatech*, Amsterdam, 2000.
- [32] SUMMERS R.S., KNAPPE D.R., SNOEYINK V.L., *Adsorption of organic compounds by activated carbon*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6<sup>th</sup> Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [33] VIGNESWARAN S., SHON H.-Y., KANDASAMY J., *Membrane Hybrid Systems in Wastewater Treatment (Chapter 10)*, [w:] *Membrane Technologies and Applications*, ed. K. Mohanty, M.K. Pukai, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012, 165–183.
- [34] WARTON B., HEITZ A., ZAPPIA L.R., FRANZMANN P.D., MASTERS D., JOLL C.A., ALESSANDRINO M., ALLPIKE B., O'LEARY B., KAGI R.I., *Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility*, Journal AWWA, 2007, Vol. 99, No. 1, 89–101.
- [35] WĄSOWSKI J., ZALESKA B., *Badania nad usuwaniem substancji organicznych z wody infiltracyjnej w Wodociągu Praskim w Warszawie*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 4, 41–48.
- [36] WILKES D., *Magnetic Ion Exchange (MIEX<sup>®</sup>) technology: A lower cost alternative to GAC for DBP control (prezentacja)*, O'Brien & Gere, 2012, ([nysawwa.org/docs/pdfs/Session%207%20MIEX%20A%20Lower%20Cost%20Alternative%20to%20GAC.pdf](https://nysawwa.org/docs/pdfs/Session%207%20MIEX%20A%20Lower%20Cost%20Alternative%20to%20GAC.pdf)) [dostęp: 1.06.2016].
- [37] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H., NGUYEN H., *A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) and flocculation in wastewater treatment*, Desalination, 2007, Vol. 216, 325–333.



## 7. Parametry procesu

Parametry procesowe są przez autora rozumiane jako zespół narzędzi, które tworząc spójną strukturę, umożliwiają prowadzenie procesu, w tym reagowanie na zmienne uwarunkowania zewnętrzne, aby utrzymać stabilność procesu w jego podstawowych funkcjach. Korzystanie z parametrów procesowych jest uwarunkowane szeregiem czynników, których zależność od działań operatora może być zróżnicowana. Mogą one także znajdować się całkowicie poza kontrolą. W celu stworzenia możliwie pełnej charakterystyki tych relacji zaproponowano obraz procesu, w którym parametry procesowe tworzą jądro systemu o możliwie dobrze zdefiniowanej i możliwej do skontrolowania strukturze. Pozostałe czynniki budują otoczenie o znacznie mniej precyzyjnie określonych relacjach, ale też o niekwestionowanym wpływie na przebieg procesu. W rozdziale 3. szczegółowo omówiono koncepcję parametrów procesowych jako narzędzi kontroli procesu. Wskazano też na kryteria doboru parametrów oraz ich klasyfikacji do poszczególnych grup.

Rola oraz możliwe sposoby wykorzystania poszczególnych parametrów procesu są zróżnicowane, stąd zaproponowano rozmieszczenie ich na dwóch poziomach, jako:

- parametry pierwotne, oraz
- parametry wtórne.

Szersza perspektywa stosowania procesu jest z kolei charakteryzowana poprzez:

- procedury,
- uwarunkowania stosowania procesu,
- sposoby optymalizacji procesu.

Parametry pierwotne stanowią niezbędne narzędzie do prowadzenia procesu technologicznego. Ich wartości opisują aktualny stan procesu od strony technicznej, a wprowadzane korekty skutkują zmianą tego stanu. W wypadku wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych do tej grupy zaliczyć należy:

- zawartość (dawkę) adsorbentu (żywicy) w komorze reakcji,
- czas kontaktu wody z adsorbentem (żywicą) w komorze reakcji,
- stopień regeneracji (lub wartość strumienia regeneracji),
- rozproszenie adsorbentu (żywicy) w komorze reakcji,
- koncentrację adsorbentu (żywicy) w zbiorniku adsorbentu zregenerowanego,

- koncentrację adsorbentu (żywicy) w strumieniu recyrkulacji (dotyczy tylko reaktora dwustopniowego, w reaktorze typu jednostopniowego ten parametr również jest obecny, lecz co do wartości jest tożsamy z koncentracją żywicy w reaktorze).

Parametry pierwotne są wykorzystywane bezpośrednio w prowadzeniu procesu. Oznacza to, że chcąc uruchomić proces należy bezwzględnie określić zawartość żywicy w poszczególnych elementach instalacji, czas kontaktu, wartość strumienia regeneracji oraz zapewnić rozproszenie żywicy w reaktorze. Są to zatem parametry konieczne, ale i wystarczające do skutecznego posługiwania się procesem. Pula parametrów pierwotnych stanowi zbiór zamknięty. Jego uzupełnienie jest możliwe, lecz oznaczałoby na tyle istotną ingerencję w metodę, że można byłoby wówczas mówić o nowym procesie lub przynajmniej jego nowej odmianie.

We właściwym doborze wartości parametrów pierwotnych pomocne są parametry wtórne. Rolą parametrów wtórnych jest tworzenie obrazu procesu, który ułatwi jego rozumienie, określi współzależności oraz wskaże dodatkowe możliwości posługiwania się parametrami pierwotnymi dla osiągnięcia celów technologicznych. Do wtórnych parametrów magnetycznej wymiany anionowej zaliczyć można:

- krotność wymiany objętości adsorbentu (żywicy),
- dawkę równoważną adsorbentu (żywicy),
- wiek adsorbentu (żywicy),
- wskaźniki bazujące na analizie krzywej kinetycznej, w tym: dawka skuteczna, zakres stosowalności, wzajemna „zastępowalność” dawki adsorbentu i czasu kontaktu oraz szybkość reakcji,
- inne, które mogą być wprowadzane w przyszłości.

Ta grupa parametrów tworzy zbiór otwarty, podlega zmianom i udoskonaleniom. Ich rozwój powinien zmierzać do coraz lepszego wykorzystania metody. Świadczy też o postępie technologicznym oraz stwarza przesłanki do wprowadzania zmian technicznych, co już zdarzało się w przeszłości i o czym będzie jeszcze mowa. Parametry wtórne ilustrują powiązania między parametrami pierwotnymi. Bez wiedzy o tych powiązaniach operowanie procesem byłoby możliwe, ale trudne i często oparte na działaniach przypadkowych. Kluczowe znaczenie mają te parametry wtórne, które cechuje uniwersalność w opisie procesu oraz, które istotnie wpływają na osiągnięte efekty procesowe. Ponieważ proces ma charakter ciągły to istotne znaczenie ma „płynność” przejść między różnymi stanami ustalonymi, co daje możliwość adaptacji procesu do zmieniających się czynników zewnętrznych. Wprowadzane przez operatora zmiany nastaw procesowych powinny wynikać z analizy parametrów wtórnych. Również sposób postępowania przy zmianie stanu ustalonego powinien bazować na analizie parametrów wtórnych.

Procedury związane z prowadzeniem procesu można usytuować na pograniczu z typowymi parametrami procesowymi. Przeważnie nie dotyczą one zasadniczego obszaru pracy reaktora, który jest wystarczająco charakteryzowany poprzez parametry pierwotne oraz wtórne, lecz operacji towarzyszących. Podstawową operacją jest



oczywiście regeneracja adsorbentu. Ponadto, użytkownicy mogą wprowadzać cały szereg procedur kontroli pracy instalacji, które pozwalają na weryfikowanie nastaw procesowych oraz przywracanie stabilności procesu, gdy została ona utracona. Procedury cechuje mniejsza uniwersalność niż w wypadku parametrów wtórnych. Poszczególne odmiany reaktorów, a także specyfika konkretnej aplikacji mogą wpływać na istotne modyfikacje procedur.

Każdy proces technologiczny funkcjonuje w otoczeniu czynników zewnętrznych. Można wyróżnić ich dwie główne grupy. Pierwszą z nich stanowią oczekiwania oraz cele stawiane przed procesem jako elementem szerszej struktury układu technologicznego. Drugą z kolei tworzą wszelkie uwarunkowania wejścia, w tym charakterystyka wody surowej oraz jej zmienność, oddziaływania procesów poprzedzających, itp. Prezentując zespół licznych uwarunkowań procesu zaproponowano rozróżnienie tych spośród nich, które mają charakter obiektywny (są niezależne od operatora procesu) oraz subiektywny (zależą od decyzji operatora). Do pierwszej grupy zaliczono przede wszystkim szeroko rozumiane właściwości oczyszczanego roztworu (w tym właściwości NMO, cechy roztworu, współwystępowanie konkurencyjnych nieorganicznych substratów procesu). W drugiej grupie wyróżniono warunki mieszania zawartości reaktora.

Znaczne zdolności regulacyjne procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych sprawiają, że sterowanie za pomocą parametrów procesowych stwarza szerokie możliwości optymalizacji wykorzystania metody. Podstawę w tym zakresie stanowi przyjęcie i utrzymywanie ustalonych warunków procesowych (podrozdział 7.14). W dalszej kolejności mogą być prowadzone działania zmierzające do przystosowania nastaw procesowych do zmiennych uwarunkowań zewnętrznych. Pozwalają na to zarówno mechanizmy reakcji na określoną zmianę o ustaloną wartość wyznaczonego parametru, jak i bardziej zaawansowane rozwiązania pozwalające na szacowanie wartości tej korekty. Do tych ostatnich można zaliczyć poszukiwania sposobów określania zapotrzebowania żywicy, w tym jej minimalnego zużycia (podrozdział 7.13). Ta kwestia wiąże się już z tematyką modelowania procesu, co wykracza poza zakres pracy. Niemniej dla pełnego obrazu zagadnienia warto mieć i tę świadomość, że analizowany proces poddaje się modelowaniu matematycznemu w różnych autorskich ujęciach. Modele te w różnym zakresie nawiązują do parametrów procesowych, a dzięki możliwościom symulacji wydają się być bardziej przydatne w projektowaniu niż w eksploatacji procesu, która może być z powodzeniem realizowana za pomocą prostszych narzędzi.

## 7.1. Dawka żywicy

Gdyby należało określić hierarchię parametrów pierwotnych procesu magnetycznej wymiany anionowej, to na pierwszym planie bez wątplenia znalazłyby się dawka żywicy i czas kontaktu. Ścisły związek między tymi parametrami (co zostanie wyka-

zane) wykorzystano zarówno w konstrukcjach reaktorów, jak i w opisie procesu za pomocą parametrów wtórnych (np. teza o wzajemnej „zastępowalności” dawki i czasu kontaktu). Jednak to dawka, czyli zawartość żywicy, stanowi punkt wyjścia do budowy procesu, w którym obecność charakterystycznego adsorbentu w komorze reakcji jest niezbędnym warunkiem działania metody.

Specyficzna postać fizyczna żywicy proszkowej sprawia, że pojęcie dawki może być rozumiane niejednoznacznie. W odróżnieniu od innych materiałów ziarnowych wykorzystywanych w procesach oczyszczania wody, zachowanie jakości tego produktu wymaga utrzymywania go w stanie wilgotnym, w formie suspensji. Oznacza to, że dawka nie może być określana w sposób przyjęty dla innych materiałów o podobnej postaci (np. pylistego węgla aktywnego), czyli jako masa materiału pozbawionego wody. Nawet jeśli jest to możliwe w warunkach laboratoryjnych, to nie będzie możliwe w praktyce technologicznej. Stąd dawka magnetycznej żywicy proszkowej określana jest w jednostkach objętości, a ewentualne odniesienia do suchej masy adsorbentu są przeważnie efektem stosownych przeliczeń.

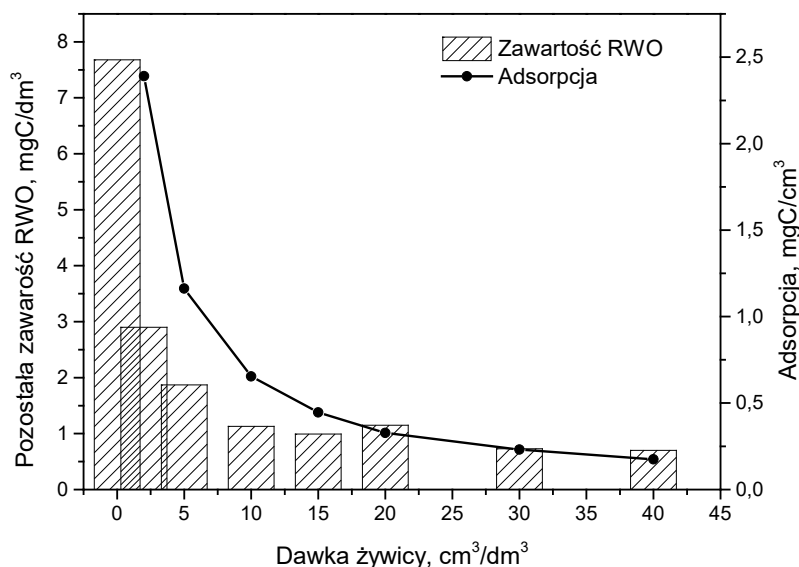
Pomiar zawartości żywicy (w komorze reakcji, w recyrkulacie i w innych przestrzeniach instalacji) jest jedną z głównych czynności eksploatacyjnych związanych z obsługą procesu. Zbilansowanie obiegu żywicy stanowi niezbędny warunek stabilności procesu. Wszystkie inne działania związane z programowaniem pracy reaktorów procesu magnetycznej wymiany anionowej bazują na założeniu, że zawartość żywicy w obiegach reaktora jest w pełni kontrolowana.

Reguły pomiaru zawartości (dawki) żywicy opisano w podrozdziale 5.1. W formie uzupełnienia warto dodać, że w instalacjach technicznych dawka odmierzana jest na skalę większą niż w badaniach laboratoryjnych, a roztworem transportowym żywicy jest oczyszczana woda lub woda wodociągowa. Dawki są odmierzane w lejach Imhoffa o pojemności 1 dm<sup>3</sup>. Po dokonaniu pomiaru żywica wraca do miejsca, z którego została pobrana. Zgodnie z informacjami zawartymi w podrozdziałach 4.4 oraz 5.1 w bilansowaniu zawartości żywicy konieczne jest uwzględnienie różnic w jej pęcznieniu. Pominięcie tego aspektu, co niestety jest powszechnie praktykowane, może prowadzić do trudności z ustabilizowaniem obiegu żywicy. Oznacza to, że w niektórych częściach instalacji może dochodzić do gromadzenia jej nadmiaru, a w innych do niedoboru. Może też okazać się, że łączna ilość żywicy jest zbyt mała lub zbyt duża. Wszystkie te odstępstwa mogą zachodzić w skali adekwatnej do wpływu pęcznienia na pomiar dawki, czyli w zakresie od kilku do kilkunastu procent [147], a nawet do ponad 20% [143], w zależności od właściwości oczyszczanego medium oraz stopnia wysycenia żywicy [147].

Dawka żywicy należy bez wątpienia do głównych parametrów procesu decydujących o jego skuteczności [133, 134, 144, 164, 165]. Rosnącej wraz z dawką skuteczności usuwania substratów procesu towarzyszą malejące wartości adsorpcji [47] (rys. 7.1). Każde postępowanie badawcze lub aplikacyjne procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej rozpoczyna ustalenie wartości dawki lub zakresu dawek

[53, 132–134, 185]. Już we wczesnym etapie testów nowej wówczas technologii wykazano, że operując wartością dawki można reagować na zmiany charakterystyki wody surowej, utrzymując zakładaną jakość wody oczyszczonej [53]. Oznacza to, że wartość dawki jest zarówno parametrem projektowym wpływającym na kształt budowanej instalacji, jak i eksploatacyjnym, wykorzystywanym do realizacji bieżących celów technologicznych.

Wartość dawki żywicy jest uzależniona od potrzeb technologicznych oraz rozwiązań konstrukcyjnych reaktora. Jest ona przyjmowana jako mniejsza (kilka do kilkadziesiąt  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ) w wypadku układu dwustopniowego, z wydzielonym osadnikiem, oraz istotnie większa dla reaktora jednostopniowego (kilkaset  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ). Również w reaktorze fluidalnym stosowane dawki są relatywnie duże, ale ten przypadek jest dość szczególny z uwagi na związek koncentracji żywicy z obciążeniem hydraulicznym reaktora (podrozdział 7.12.2, rys. 7.40).



Rys. 7.1. Usuwanie RWO w teście kinetycznym jako funkcja dawki żywicy (czas kontaktu: 60 min; zawartość RWO w wodzie surowej:  $7,68 \text{ gC}/\text{m}^3$ )

Nieprzekraczalną granicę wartości dawki stanowi zawartość żywicy w objętości materiału adsorbentu zagęszczonego grawitacyjnie poprzez sedymentację, czyli  $1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Każda próba wprowadzenia mieszania, zarówno hydraulicznego, jak i mechanicznego, materiału o takiej koncentracji skutkuje rozproszeniem, a tym samym zmniejszeniem zawartości żywicy. Dlatego w każdym rozwiązaniu technicznym procesu wykorzystującym mieszanie zawartości komory reakcji dawka  $1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  jest nieosiągalna. Byłaby ona osiągalna w reaktorze działającym na zasadzie filtru, co

jednak przeczyłoby samej idei procesu opartego na wykorzystaniu drobnoziarnistego adsorbentu proszkowego. Rozwiązanie takie może być jednak wykorzystywane w procesie regeneracji. Dzięki niemu objętość zbiornika regeneracji może być mała, a tłokowy przepływ środka regenerującego ma istotne zalety w procesie regeneracji [173]. Jednocześnie z uwagi na względnie małą zawartość składników nierozpuszczonych, małą wysokość warstwy jonitu oraz krótki czas regeneracji nie występuje tu ryzyko kolmatacji przestrzeni międzyziarnowych.

Przedstawione informacje stanowią zaledwie niezbędny wstęp do opisu roli dawki żywicy w procesie wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym, który rozwinięto w kolejnych podrozdziałach.

## 7.2. Czas kontaktu

Czas kontaktu lub inaczej przetrzymania, oznacza czas, w którym oczyszczana woda kontaktuje się z adsorbentem w komorze reakcji. Wyrażany jest przez objętość czynną komory reakcji odniesioną do strumienia objętości oczyszczanej wody:

$$t_p = \frac{V_R}{Q_w} \quad (7.1)$$

gdzie:

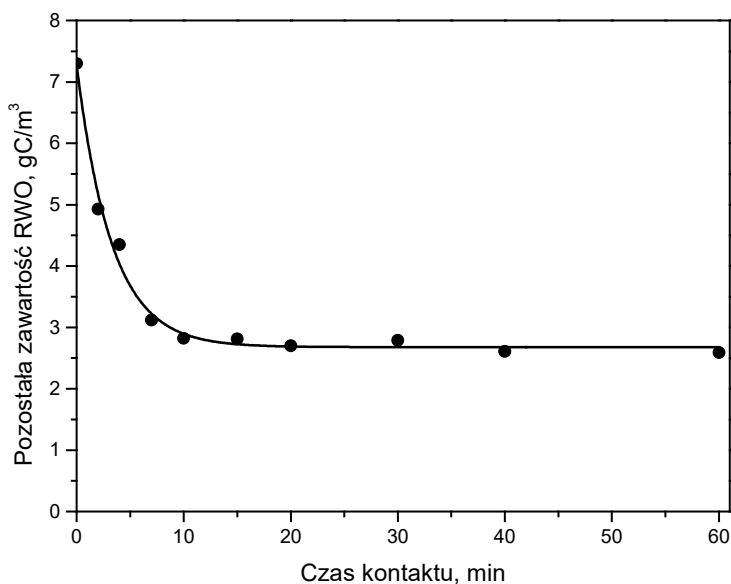
- $t_p$  – czas przetrzymania oczyszczanej wody w komorze reakcji, h (min),
- $V_R$  – pojemność czynna komory reakcji,  $\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3$ ),
- $Q_w$  – strumień objętości oczyszczanej wody,  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{min}$ ).

Komora reakcji to z kolei przestrzeń, w której żywica jest rozpraszana w oczyszczanej wodzie z użyciem wybranych technik mieszania. Pojemność czynna obejmuje wyłącznie tę część komory, która jest wypełniona jednorodną mieszaniną wody i adsorbentu.

Czas kontaktu jest przede wszystkim parametrem projektowym. Możliwości zmian jego wartości na etapie eksploatacji są ograniczone. Dlatego dobór właściwej wartości czasu przetrzymania oczyszczanej wody w komorze reakcji jest jednym z istotniejszych zadań podczas prowadzenia badań przedprojektowych.

Przyjmowane w praktyce wartości czasu kontaktu zależą od zakładanych wartości dawki żywicy i są tym większe, im mniejsza jest projektowa zawartość żywicy w komorze reakcji. Niezależnie od innych czynników, w wypadku żywic o bardzo drobnych ziarnach wartości czasu kontaktu są zawsze relatywnie małe, co jest efektem dużej szybkości adsorpcji uzyskiwanej dzięki rozproszeniu oraz dużej powierzchni kontaktu. W procesie magnetycznej wymiany anionowej jest stosowany zakres czasu kontaktu od granicznej wartości około 0,5 min przez kilka do kilkadziesiąt minut.

W kontakcie porcji oczyszczanej wody z określoną dawką żywicy następuje wiązanie substratów procesu, którego szybkość jest zmienna w czasie. Proces wymiany jonów jest najszybszy w fazie początkowej, po czym ulega stopniowemu spowolnieniu, aż do całkowitego zahamowania. Ten charakterystyczny dla adsorpcji obraz zależności pozostałego stężenia substratu od czasu kontaktu pokazuje krzywa kinetyczna adsorpcji (rys. 7.2).



Rys. 7.2. Usuwanie RWO w teście kinetycznym, jako funkcja czasu kontaktu (dawka żywicy:  $5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ; zawartość RWO w wodzie surowej:  $7,30 \text{ gC/m}^3$ )

### 7.3. Stopień regeneracji

Ciągły charakter procesu wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych znajduje wyraz w nieprzerwanym odbiorze żywicy wysyczonej, która jest zastępowana w reaktorze przez równoważną objętość żywicy zregenerowanej. W warunkach stanu ustalonego zarówno dawkę, czas kontaktu, jak i cyrkulację żywicy muszą cechować stałe wartości. W wypadku pozostałych parametrów pierwotnych nie jest to bezwzględnie konieczne.

Stopień regeneracji jest pojęciem mającym swoje źródło w strumieniu regeneracji. Mimo wyraźnych odrębności oba pojęcia bywają niekiedy mylnie utożsamiane. Strumień regeneracji to objętość żywicy usuwanej z układu reaktora w jednostce czasu. Wydzielenie żywicy wysyczonej przeznaczonej do regeneracji może następować po-

przez jej bezpośrednie odebranie z komory reakcji (w reaktorze jednostopniowym) lub poprzez odebranie części żywicy cyrkulującej między komorą reakcji a osadnikiem (w układach typu dwustopniowego).

Kontroli strumienia regeneracji służą wartości:

- koncentracji żywicy wysyczonej usuwanej z obiegu (podrozdział 7.5),
- strumienia objętości żywicy wysyczonej odbieranej z układu reaktora.

Zastępowanie żywicy wysyczonej żywicą zregenerowaną opiera się z kolei na wartościach:

- koncentracji żywicy zregenerowanej wprowadzanej do obiegu (podrozdział 7.5),
- strumienia objętości żywicy zregenerowanej wprowadzanej do układu reaktora.

Można to także ująć w formie zależności wiążących wymienione wskaźniki w warunkach stanu ustalonego. Równoważność ilości żywicy usuwanej i wprowadzanej do układu reaktora wyraża równanie:

$$Q_{zw} = Q_{zr} \quad (7.2)$$

gdzie:

- $Q_{zw}$  – strumień objętości żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji (odniesiony do jej formy zsedymetowanej),  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ),
- $Q_{zr}$  – strumień objętości żywicy zregenerowanej (odniesiony do jej formy zsedymetowanej),  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ).

Oba wymienione tu strumienie mają jednak tylko znaczenie obliczeniowe, ponieważ konsystencja żywicy poddanej sedymentacji, czyli o koncentracji  $1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ , poważnie utrudnia, a właściwie uniemożliwia jej transport hydrauliczny. Stąd w obiegu reaktora zawsze znajduje się wodna suspensja żywicy o koncentracji mniejszej od  $1 \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Koncentracje żywicy wysyczonej oraz zregenerowanej również nie muszą być jednakowe. Stąd równanie (7.2) można sprowadzić do bardziej użytecznej postaci:

$$Q_{szw} \cdot D_{zw} = Q_{s zr} \cdot D_{zr} \quad (7.3)$$

gdzie:

- $Q_{szw}$  – strumień objętości suspensji żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji, o koncentracji  $D_{zw}$ ,  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ),
- $Q_{s zr}$  – strumień objętości suspensji żywicy zregenerowanej o koncentracji  $D_{zr}$ ,  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ),
- $D_{zw}$  – koncentracja (dawka) żywicy w strumieniu żywicy wysyczonej,  $\text{m}^3/\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ),
- $D_{zr}$  – koncentracja (dawka) żywicy w strumieniu żywicy zregenerowanej,  $\text{m}^3/\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ).

Panowanie nad przepływami i koncentracjami w myśl równania (7.3) jest podstawą zapewnienia ciągłości oraz stabilności warunków procesowych w procesie wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym. Potencjalnie największa zmienność cechuje koncentrację żywicy wysyczonej w powiązaniu z układem dwu-

stopniowym (podrozdział 7.5), a czynnikiem przywracającym równowagę jest strumień objętości żywicy zregenerowanej:

$$Q_{s\dot{z}r} = \frac{Q_{s\dot{z}w} \cdot D_{\dot{z}w}}{D_{\dot{z}r}} \quad (7.4)$$

W reaktorze dwustopniowym przepływ  $Q_{s\dot{z}w}$  stanowi ułamek strumienia żywicy zagęszczonej w osadniku i zawracanej do komory reakcji. W związku z tym w prowadzeniu procesu pomocny jest wskaźnik opisujący podział strumienia żywicy wysyczonej na dwie części, który określanym jest mianem stopnia regeneracji:

$$R = \frac{Q_{s\dot{z}w}}{Q_{s\dot{z}p}} \quad (7.5)$$

lub w ujęciu procentowym:

$$R = \frac{Q_{s\dot{z}w}}{Q_{s\dot{z}p}} \cdot 100 \quad (7.6)$$

gdzie:

$R$  – stopień regeneracji, – (%),

$Q_{s\dot{z}w}$  – strumień objętości suspensji żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji, o koncentracji  $D_{\dot{z}w}$ ,  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ),

$Q_{s\dot{z}p}$  – powrotny strumień objętości suspensji żywicy wysyczonej (odpływ z osadnika) o koncentracji  $D_{\dot{z}w}$ ,  $\text{m}^3/\text{h}$  ( $\text{dm}^3/\text{h}$ ).

Zestawienie równań (7.2) i (7.3) z zależnościami (7.5) i (7.6) ukazuje oczywistą różnicę dwóch odmiennych parametrów, którymi są strumień objętości (wyrażany poprzez zmiany objętości w czasie) oraz stopień regeneracji (bezwymiarowy). Stopień regeneracji jest wygodnym wskaźnikiem, który pozwala na stosowanie prostych algorytmów sterowania dzielących strumień na dwie składowe. Na przykład przyjęcie stopnia regeneracji o wartości 10% oznacza, że powrotny strumień objętości żywicy podzielony np. na odcinki o czasie trwania 100 sekund będzie z kolei rozdzielony na dwie fazy:

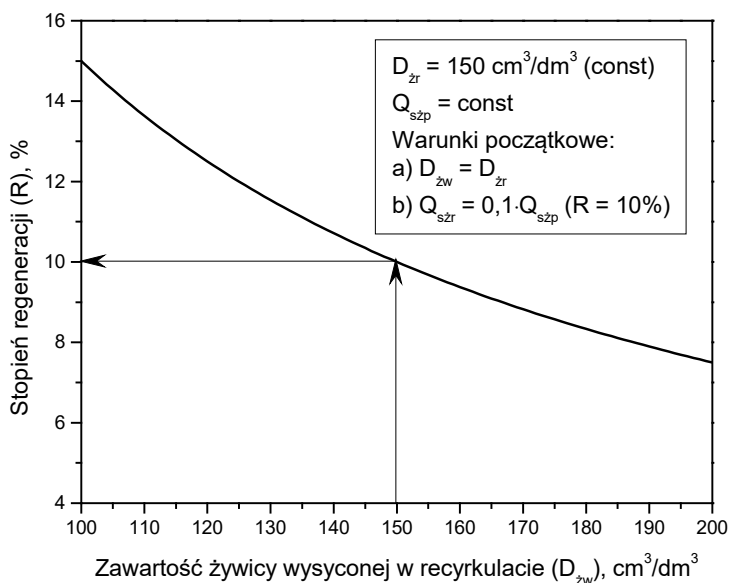
- fazę zawracania żywicy do komory reakcji, trwającą 90 sekund,
- fazę odprowadzania żywicy do regeneracji, trwającą 10 sekund.

Uwzględnienie zależności (7.5) w równaniu (7.4) generuje formułę:

$$Q_{s\dot{z}r} = R \cdot Q_{s\dot{z}p} \cdot \frac{D_{\dot{z}w}}{D_{\dot{z}r}} \quad (7.7)$$

której wszystkie parametry są łatwo mierzalne lub, jak stopień regeneracji, stanowią nastawę procesową. Głównym impulsem destabilizującym układ opisany równaniem (7.7) jest zmienność koncentracji żywicy zagęszczonej w osadniku kierowanej stru-

mieniem powrotnym do reaktora ( $D_{zw}$ ). Związek bilansowy między koncentracją żywicy wysyconej odbieranej z osadnika a wartością stopnia regeneracji pokazano na rysunku 7.3. Wpływ pozostałych parametrów równania (7.7), choć przeważnie mniej znaczący, musi być również uwzględniony w bilansie. Podejmowanie działań zmierzających do przywrócenia pierwotnych warunków stanu ustalonego jest zasadne, zwłaszcza gdy zmienność wartości  $D_{zw}$  nie ma charakteru fluktuacji wobec wartości średniej i grozi trwałymi zmianami wartości kluczowych parametrów pierwotnych (przede wszystkim zawartości żywicy w komorze reakcji) lub wtórnych (krotność wymiany objętości żywicy, równoważna dawka żywicy). Należy mieć na uwadze, że stopień regeneracji jako parametr pierwotny o charakterze technicznym jest narzędziem wykorzystywanym w celu kształtowania wartości parametrów wtórnych, czyli środkiem do realizacji celów, a nie celem samym w sobie.



Rys. 7.3. Wartości stopnia regeneracji (R) pozwalające na zbilansowanie układu reaktora dwustopniowego w zależności od uzyskiwanej koncentracji żywicy zawracanej z osadnika  $D_{zw}$  oraz ustalonych pozostałych założeń procesowych (dane w ramce)

W odniesieniu do reaktora jednostopniowego stopień regeneracji (R) definiowany jest w sposób analogiczny, czyli jako parametr wskazujący jaka część adsorbentu zawartego w reaktorze trafia do regeneracji (jest usuwana z reaktora) w jednostce czasu. System reaktora jednostopniowego nie ma wydzielonego osadnika, przez co nie występuje w nim cyrkulacja adsorbentu ani strumień powrotny. Do regeneracji trafia cała ilość żywicy odbieranej z komory reakcji. W ujęciu porcjowym stopień regeneracji dla reaktora jednostopniowego można przedstawić jako:



$$R = \frac{V_{\dot{z}w}}{V_{hr} \cdot D_{\dot{z}w}} \quad (7.8)$$

gdzie:

$V_{\dot{z}w}$  – objętość żywicy wysyczonej usuwana z reaktora,  $m^3$ ,

$V_{hr}$  – objętość czynna reaktora typu „high-rate”,  $m^3$ ,

$D_{\dot{z}}$  – koncentracja (dawka) żywicy w reaktorze,  $m^3/m^3$ .

Ponieważ objętość reaktora jest związana ze strumieniem objętości oczyszczanej wody oraz czasem przetrzymania w reaktorze (7.1):

$$V_{hr} = Q_w \cdot t_p \quad (7.9)$$

a objętość porcji żywicy usuwanej z reaktora zależy od strumienia objętości suspensji żywicy wysyczonej ( $Q_{s\dot{z}w}$ ), koncentracji żywicy w tym strumieniu ( $D_{\dot{z}w}$ ) i czasu kontaktu ( $t_p$ ):

$$V_{\dot{z}w} = Q_{s\dot{z}w} \cdot D_{\dot{z}w} \cdot t_p \quad (7.10)$$

oraz biorąc pod uwagę, że w wypadku reaktora jednostopniowego dawka żywicy w reaktorze jest tożsama z jej koncentracją w strumieniu kierowanym do regeneracji ( $D_{\dot{z}w} = D_{\dot{z}}$ ), powstaje zależność:

$$R = \frac{Q_{s\dot{z}w} \cdot D_{\dot{z}w} \cdot t_p}{Q_w \cdot t_p \cdot D_{\dot{z}}} = \frac{Q_{s\dot{z}w}}{Q_w} \quad (7.11)$$

lub w ujęciu procentowym:

$$R = \frac{Q_{s\dot{z}w}}{Q_w} \cdot 100 \quad (7.12)$$

Na bazie zależności (7.4) oraz (7.11) można dla reaktora jednostopniowego sformułować równanie analogiczne do formuły (7.7) dla układu dwustopniowego:

$$Q_{s\dot{z}r} = R \cdot Q_w \cdot \frac{D_{\dot{z}w}}{D_{\dot{z}r}} \quad (7.13)$$

Tym samym pokazano, że stopień regeneracji odniesiony do reaktora jednostopniowego pozostaje w analogicznych relacjach z głównymi strumieniami tworzącymi obieg reaktora, jak to ma miejsce w wypadku reaktora dwustopniowego. W dalszej części zostanie wykazane, że tak zdefiniowane wskaźniki stopnia regeneracji pozostają w identycznej relacji z parametrami wtórnymi procesu, co wraz z innymi podobieństwami świadczyć będzie o spójności interpretacyjnej obu systemów.

Układ reaktora jednostopniowego cechuje większa stabilność oraz brak dominującego czynnika destabilizacji, którym w wypadku układu dwustopniowego jest zmienność koncentracji żywicy odbieranej z leja osadnika. Ewentualne zmiany strumienia objętości oczyszczanej wody ( $Q_w$ ) mogą być łatwo uwzględnione w bilansie poprzez adekwatną reakcję sytemu sterowania zmieniającą strumienie objętości żywicy zregenerowanej  $Q_{s_{zr}}$  (równanie (7.13)) oraz wysyczonej  $Q_{s_{zw}}$  (równanie (7.11)).

Utrzymywanie stabilnych wartości parametrów procesowych jest jeszcze stosunkowo prostym zadaniem, zwłaszcza w układzie reaktora jednostopniowego, gdzie koncentracja żywicy kierowanej do regeneracji jest o wiele stabilniejsza niż w wypadku reaktora dwustopniowego. Nieco większe wyzwanie stanowi przeprowadzanie ich zmian, a zwłaszcza dostosowywanie do zmieniających się uwarunkowań zewnętrznych. W typowej eksploatacji procesu powody wprowadzania zmian w obiegu żywicy w instalacji mogą być dwa:

1. przywrócenie pożądanego stanu równowagi, jeśli został on zachwiany,
2. zmiana jednego stanu równowagi na inny (zazwyczaj jako reakcja na zmianę jakości wody surowej).

Ilustracje możliwych rozwiązań w tym drugim przypadku zawarto w autorskiej pracy [141]. Proponowane sposoby postępowania polegają na chwilowym wyprowadzeniu układu z równowagi z zamiarem jej powtórnego przywrócenia, ale już w oparciu o zmienione wartości parametrów procesowych. W wypadku potrzeby zwiększenia obciążenia adsorbentu jedno możliwych postępowan polega na [141]:

1. wstrzymaniu odprowadzania żywicy wysyczonej do regeneracji ( $Q_{s_{zw}} = 0$ ) na wyznaczony czas,
2. równoczesnym wstrzymaniu doprowadzania żywicy zregenerowanej do reaktora ( $Q_{s_{zr}} = 0$ ) na ten sam czas,
3. ponownym uruchomieniu obiegu żywicy (po wyznaczonym czasie przerwy), z mniejszą wydajnością, adekwatną do warunków równowagi procesu odpowiadających zwiększonemu obciążeniu adsorbentu.

Wszystkie dane niezbędne do rozwiązania tego zadania, czyli wartości odpowiednich strumieni objętości żywicy po zmianie ( $Q_{s_{zw}}$ ;  $Q_{s_{zr}}$ ) oraz czas wstrzymania obiegu żywicy mogą być obliczone na podstawie przedstawionych powyżej zależności. Będzie to znacznie bardziej przejrzyste i łatwiejsze do zrozumienia, gdy w stosownej analizie zostaną wykorzystane parametry wtórne odwołujące się do obciążenia adsorbentu, jak np. krotność wymiany objętości żywicy (podrozdział 7.6).

W wypadku konieczności przywrócenia stanu równowagi postępowanie jest co do zasady zbliżone, lecz wymaga ustalenia przyczyny utraty równowagi. Kolejnym krokiem jest zrównoważenie układu w myśl zależności (7.3), poprzez korektę jednej z zmiennych równania, w zależności od przyczyny utraty równowagi.

Analiza modelowa procesu [16] wskazuje, że w stopniu regeneracji jako jednej z głównych nastaw procesowych, należy widzieć kluczowy parametr operacyjny, pozwalający na kontrolę procesu zarówno w perspektywie długookresowej, jak i doraźnej.

## 7.4. Rozproszenie żywicy w reaktorze

Zainteresowanie adsorbentami proszkowymi wynika głównie z cechujących je dużych szybkości usuwania substratów adsorpcji. Właściwości te są oczywistą funkcją wielkości ziarna [65, 66, 226], ale tracą na znaczeniu w wypadku niedoskonałości kontaktu między fazami roztworu a adsorbentu.

Adsorbenty proszkowe nie mogą tworzyć zwartych warstw jak złoża filtracyjne. Zbyt wąskie kanały międzyziarnowe ulegałyby szybkiej kolmatacji, potęgując opory przepływu, które nawet w czystym złożu byłyby znaczące. Dlatego przyjętą formą kontaktu obu mediów jest możliwie równomierne rozproszenie fazy stałej w fazie wodnej zawierającej substraty adsorpcji. Ideałem są równej wielkości ziarna o kształcie kuli, rozmieszczone w przestrzeni reaktora w jednakowych względem siebie odległościach wynikających z dawki adsorbentu. Rozpraszenie wiąże się też z wprowadzeniem elementu ruchu i zderzeń, przez co tworzy się stan dynamicznej równowagi fazy stałej i ciekłej.

Wszystkie istniejące, a także planowane, konstrukcje reaktorów procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych muszą uwzględniać konieczność rozpraszenia żywicy w przestrzeni komory reakcji. Z tego względu rozpraszenie adsorbentu należy klasyfikować jako jeden z parametrów pierwotnych. Jak dotychczas rozpraszenie żywicy jest realizowane poprzez wykorzystanie różnych technik mieszania. Z uwagi na właściwości magnetyczne adsorbentu potencjalnie możliwe jest także wykorzystanie w tym celu sił pola magnetycznego, co otwiera szersze możliwości panowania nad rozmieszczeniem magnetycznych mikrosfer w reaktorze (podrozdział 7.12.3).

Siły oddziaływania magnetycznego ziaren adsorbentu przeciwdziałają ich rozpraszaniu. Stąd uzyskanie równomiernej dystrybucji ziaren magnetycznych wymaga intensywniejszego mieszania i większego nakładu energii, niż w wypadku takich samych ziaren bez komponentu magnetycznego. Wydaje się, że stosując granule magnetyczne uzyskanie pełnej atomizacji nie jest możliwe. Potwierdzają to fotografie umieszczone w podrozdziale 7.12. Większa niż przy użyciu materiału niemagnetycznego tendencja do tworzenia aglomeratów jest przyczyną mniejszego strumienia wymiany masy między fazą roztworu a fazą adsorbentu [77].

Wymóg równomiernego rozproszenia ma znaczenie uniwersalne, jednak w kontekście stosowania konkretnych technik mieszania jest charakteryzowany parametrem intensywności mieszania (podrozdział 7.12), któremu w ustalonych warunkach procesowych można już przypisać określone wartości liczbowe. Tym samym rozproszenie żywicy pozostaje jedynym z parametrów pierwotnych, który nie jest charakteryzowany wartością. Jest też parametrem o odmiennej naturze wobec wszystkich pozostałych, ponieważ nie tworzy z nimi więzi matematycznych. Chcąc nadać mu wymierne znaczenie należałoby posłużyć się wartościami logicznymi (np. 0/1 lub nie/tak) oznaczają-

jącymi spełnienie lub brak spełnienia wymogu możliwego do uzyskania w danych warunkach rozproszenia adsorbentu. Nie wydaje się to jednak konieczne.

## 7.5. Koncentracje żywicy wysyconej i zregenerowanej

Niezależnie od typu reaktora, obieg żywicy obejmuje zawsze jej dwie postaci: wysyconą oraz zregenerowaną. Pierwsza jest usuwana z reaktora, gdy druga zajmuje jej miejsce. Ten obieg tworzy proces wymiany jonowej o charakterze ciągłym. Prowadzenie procesu opiera się w znacznej mierze na bilansowaniu tych dwóch strumieni adsorbentu. Głównymi danymi dla tego bilansu są zawartości żywicy wysyconej oraz zregenerowanej.

Żywica wysycona opuszczająca komorę reakcji trafia do osadnika (układ dwustopniowy) lub bezpośrednio do zbiornika gromadzącego żywicę przeznaczoną do regeneracji (reaktor jednostopniowy). W drugim wypadku koncentracja żywicy wysyconej usuwanej z układu reaktora odpowiada dawce (zawartości) żywicy w komorze reakcji. W pierwszym wypadku żywica nie jest usuwana z układu bezpośrednio, lecz trafia do osadnika, gdzie ulega zagęszczeniu w leju osadowym, a następnie jest zawracana do komory reakcji. Tylko niewielka część z tego strumienia powrotnego opisana przez stopień regeneracji ( $R$ ) trafia do regeneracji. W tym wypadku koncentracja żywicy jest efektem jej zagęszczenia w osadniku i co do wartości jest większa niż zawartość (dawka) żywicy w komorze reakcji ( $D_{zw} > D_z$ ).

Dla stabilności procesu korzystne jest utrzymywanie stałych zawartości żywicy w obu strumieniach. Koncentracja żywicy zregenerowanej jest przeważnie utrzymywana w zakresie kilku dziesiątych metra sześciennego żywicy w metrze sześciennym jej wodnej suspensji (inaczej: kilkaset  $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ). Jest ona dość dobrze kontrolowalna i to niezależnie od typu reaktora. Stosowanie stałej proporcji wody i żywicy podczas napełniania zbiornika nadawy żywicy zregenerowanej oraz skuteczne wymieszanie zapewniają jej stałą koncentrację w strumieniu kierowanym do komory reakcji. Trudniejsze jest utrzymanie zadanej koncentracji żywicy w komorze reakcji. Jej wartość nie jest bowiem generowana w układzie porcjowym, lecz jest wypadkową realizowanych w sposób ciągły operacji dostarczania żywicy zregenerowanej i odbierania żywicy wysyconej (podrozdział 7.3). Każde zaburzenie równowagi strumieni żywicy opisanych równaniem (7.3) wpływa na zawartość adsorbentu w komorze reakcji. W wypadku reaktora jednostopniowego koncentracja żywicy w komorze reakcji (dawka żywicy) jest tożsama z jej koncentracją w strumieniu żywicy wysyconej kierowanej do regeneracji ( $D_{zw} = D_z$ ). Jest to niewątpliwie przypadek eksploatacyjnie korzystniejszy niż w wypadku układu dwustopniowego, w którym koncentracja adsorbentu w strumieniu powrotnym jest generowana w leju osadnika. Wówczas koncentracja żywicy może pod-

legać znacznie większym zmianom, a jej związek z zawartością żywicy w komorze reakcji, choć istnieje, to nie jest łatwy do precyzyjnego ustalenia. Na koncentrację żywicy wpływa również wartość strumienia powrotnego. To wszystko sprawia, że zawartości żywicy znajdują się w stanie dynamicznej równowagi, której kontrola jest z kolei podstawą kontroli procesu.

Trudną do wyeliminowania słabą stroną procesu jest brak możliwości automatycznej kontroli zawartości żywicy. Z tego powodu nie jest możliwa jego pełna automatyzacja. Zdecydowana większość korekt procesowych wprowadzanych przez operatora bazuje na systematycznych ręcznych pomiarach zawartości żywicy w poszczególnych elementach jej obiegu. Sposób pomiaru zawartości żywicy opisano w podrozdziale 5.1. Ważnym aspektem związanym z oceną koncentracji żywicy jest jej pęcznienie (podrozdział 4.4) oraz jego zmienność uwarunkowana właściwościami roztworu oraz stopniem wysycenia adsorbentu [147], co zilustrowano także w pracy [141]. Dla przyjętej stałej zawartości żywicy w reaktorze wynoszącej  $30 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  w pomiarze uzyskano wartość  $33 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ . Czy w takim wypadku należy dokonać korekty zawartości żywicy w reaktorze? Tak, o ile zmierzona różnica nie jest wynikiem pęcznienia. Pęcznienie jonitu powoduje, że jego objętość zmierzona w wodzie naturalnej jest większa niż w pomiarze wykonanym w wodzie zdemineralizowanej. Z kolei objętość żywicy wysyczonej zmierzona w wodzie naturalnej będzie większa niż objętość tej samej porcji żywicy świeżej w tym samym roztworze [147]. Zróznicowanie pęcznienia można określić doświadczalnie dla określonego źródła wody oraz dla warunków prowadzenia procesu. Istotne jest również to, aby nie wyciągać pochopnych wniosków z obserwacji, jak w przytoczonym przykładzie, bo może to doprowadzić do naruszenia równowagi procesu spowodowanego przez operatora.

Przybliżone wartości koncentracji żywicy wysyczonej oraz zregenerowanej są przyjmowane na etapie projektu. Jednak zawsze musi istnieć możliwość dokonywania ich zmian w pewnym zakresie oraz zapewnienia związanych z tym rezerw pojemności w poszczególnych modułach instalacji. Ogólnie większe koncentracje wiążą się z mniejszymi wymaganymi pojemnościami zbiorników. Żywicę zregenerowaną utrzymuje się w możliwie dużej koncentracji, zapewniającej jednak możliwość jej równomiernego wymieszania w zbiorniku oraz sprawnego transportu hydraulicznego. Konsekwencje nierównomiernego wymieszania żywicy w zbiorniku magazynującym są takie same jak zmienność któregokolwiek z parametrów równania (7.3). Górną granicę należy przyjmować w wartości bliskiej  $600 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ . Koncentracja żywicy wysyczonej nawiązuje wprost do jej zawartości w komorze reakcji reaktora jednostopniowego (podrozdział 6.1) lub wynika ze stopnia zagęszczenia żywicy w osadniku układu dwustopniowego. W tym drugim wypadku wartości mogą być bardzo zróżnicowane. W badaniach prowadzonych w skali pilotowej, opisanych w pracy [133], odnotowano przeciętny zakres koncentracji żywicy cyrkulowanej z leja osadnika  $100\text{--}150 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  oraz wartości skrajne dochodzące z jednej strony do około  $60 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , a z drugiej do  $400 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  (dane niepublikowane).

Bez względu na to, czy omawiane tu zawartości żywicy w każdym z dwóch strumieni są wymuszone przez operatora, czy też są efektem złożonych współzależności procesowych, mają one kluczowe znaczenie w prowadzeniu procesu. Zmiana koncentracji zawsze wywołuje określony skutek technologiczny, znajdując odzwierciedlenie w strumieniach objętości obiegu adsorbentu lub zawartościach żywicy w modułach instalacji.

## 7.6. Krotność wymiany objętości żywicy

Wskaźnik krotności wymiany ( $BV$  lub  $BVTR$ ) to prawdopodobnie historycznie pierwszy z parametrów wtórnych procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych, a także główna miara charakteryzująca obciążenie adsorbentu w komorze reakcji. W prowadzeniu procesu wykorzystywany jest pośrednio poprzez jego związki z nastawami procesowymi (parametrami pierwotnymi). Krotność wymiany objętości oczyszczanej wody wobec objętości wykorzystanej w tym celu żywicy należy rozumieć jako wielokrotność objętości wody przypadającą na jednostkową objętość żywicy, która była z nią w kontakcie, zanim została skierowana do regeneracji. Krotność wymiany w układzie porcjowym definiuje zależność:

$$BV = \frac{V_w}{V_z} \quad (7.14)$$

gdzie:

$BV$  – krotność wymiany objętości żywicy,  $\text{m}^3/\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3/\text{dm}^3$ ),

$V_w$  – objętość wody znajdująca się w kontakcie z porcją żywicy o objętości  $V_z$ ,  $\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3$ ),

$V_z$  – objętość żywicy (odniesiona do formy zsedymetowanej) znajdująca się w kontakcie z porcją wody o objętości  $V_w$ ,  $\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3$ ).

Ponieważ objętość żywicy zsedymetowanej ( $V_z$ ) jest równoważna dawce adsorbentu ( $D_z$ ), to zależność (7.14) może być zapisana także w postaci:

$$BV = \frac{V_w}{D_z} \quad (7.15)$$

Powyższe zależności są głównie wykorzystywane na potrzeby realizacji testów naczyniowych, które charakteryzują porcjowy kontakt wody i żywicy. Parametr  $BV$  informuje wówczas, jaką objętością oczyszczanej wody jest obciążona jednostkowa objętość żywicy, ale też jakiej objętości wody należy użyć, aby zasymulować obciążenie przyjętej porcji żywicy (dawki) oczyszczaną wodą.

Sformułowana na wstępie definicja krotności wymiany jest uniwersalna, niemniej jej postać matematyczna może przyjmować różne formy. I tak w odniesieniu

do układów przepływowych miejsce objętości zajmują odpowiednie strumienie objętości:

$$BV = \frac{Q_w}{Q_{żw}} \quad (7.16)$$

gdzie:

- $Q_w$  – strumień objętości oczyszczanej wody,  $m^3/h$ ,
- $Q_{żw}$  – strumień objętości żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji (strumień regeneracji) w warunkach ustalonych równoważny strumieniowi objętości żywicy zregenerowanej ( $Q_{żr}$ ) (objętość żywicy odniesiona do jej formy zsedymetowanej),  $m^3/h$ .

W układach przepływowych skrót „BV” bywa zastępowany przez „BVTR”, przez co podkreśla jego techniczną odmienność wobec układu porcjowego. Na potrzeby tej pracy ograniczono się do wykorzystania w obu wypadkach krótszego oznaczenia w formie „BV”.

Żywica znajdująca się w obiegu reaktora ma formę suspensji wodnej o koncentracji mniejszej niż w jej warstwie zsedymetowanej. Dlatego większe znaczenie praktyczne będzie miała zależność uwzględniająca koncentrację transportowanej żywicy, która w wypadku reaktora jednostopniowego ma postać:

$$BV = \frac{Q_w}{Q_{sżw} \cdot D_z} \quad (7.17)$$

gdzie:

- $Q_{sżw}$  – strumień objętości suspensji żywicy wysyczonej kierowanej do regeneracji (odniesione do koncentracji żywicy zawartej w reaktorze),  $m^3/h$ ,
- $D_z$  – dawka żywicy (określająca jej koncentrację w reaktorze),  $m^3/m^3$ .

Formuła (7.17) ilustruje ważny związek między kluczowymi parametrami eksploatacyjnymi procesu, w szczególności zaś rolę, jaką odgrywa przepływ żywicy w utrzymaniu stabilności parametrów dawki żywicy oraz krotności wymiany w reaktorze jednostopniowym. Przyjmując, że zarówno dawka żywicy, jak i strumień objętości oczyszczanej wody mają wartości stałe, głównym narzędziem regulacji krotności wymiany, a tym samym skuteczności procesu, jest strumień objętości żywicy kierowanej do regeneracji. Regulacja ta oznacza zarówno zabiegi zmierzające do zmiany wartości wskaźnika  $BV$ , jak i do utrzymywania jego stałej wartości w sytuacji, gdy parametry  $Q_w$  lub  $D_z$  podlegają fluktuacjom.

Uniwersalna postać równania (7.16) może być uszczegółowiona także dla przypadku układu dwustopniowego:

$$BV = \frac{Q_w}{Q_{sżw} \cdot D_{żw}} \quad (7.18)$$

gdzie:

$Q_{s\dot{z}w}$  – strumień objętości żywicy kierowanej do regeneracji jako część strumienia powrotnego ( $Q_{s\dot{z}p}$ ) żywicy wysyczonej kierowanej z osadnika do komory reakcji (odniesione do koncentracji żywicy usuwanej z leja osadnika),  $m^3/h$ ,

$D_{\dot{z}w}$  – koncentracja żywicy wysyczonej usuwanej z leja osadnika,  $m^3/m^3$ .

W równaniach (7.17) i (7.18) znajdują się odwołania do strumienia objętości suspensji żywicy kierowanej do regeneracji ( $Q_{s\dot{z}w}$ ), który jest bezpośrednio powiązany ze stopniem regeneracji adsorbentu i wskazuje na istnienie związku między obciążeniem żywicy ( $BV$ ) a stopniem regeneracji ( $R$ ). Wykazanie charakteru tego związku wydaje się istotne z uwagi na znaczącą rolę parametru krotności wymiany w kontroli procesu oraz stopnia regeneracji jako kluczowej nastawy procesowej, czyli narzędzia umożliwiającego realizację tej kontroli.

Przyrównanie wartości strumienia  $Q_{s\dot{z}w}$  otrzymanych z zależności (7.11) oraz (7.17), odnoszących się do przypadku reaktora jednostopniowego, generuje zależność:

$$Q_w \cdot R = \frac{Q_w}{BV \cdot D_z} \quad (7.19)$$

stąd

$$R = \frac{1}{BV \cdot D_z} \quad (7.20)$$

oraz

$$BV = \frac{1}{R \cdot D_z} \quad (7.21)$$

Podobnie przyrównanie wartości strumienia  $Q_{s\dot{z}w}$  otrzymanych z zależności (7.13) oraz (7.18), odnoszących się do przypadku układu dwustopniowego, prowadzi do związku:

$$Q_{s\dot{z}p} \cdot R = \frac{Q_w}{BV \cdot D_{\dot{z}w}} \quad (7.22)$$

co jest równoważne zapisowi:

$$Q_{s\dot{z}p} \cdot D_{\dot{z}w} \cdot R = \frac{Q_w}{BV} \quad (7.23)$$

Biorąc pod uwagę, że w stanie równowagi ilość żywicy dostarczanej do osadnika wraz z przepływem oczyszczanej wody ( $Q_w \cdot D_z$ ) musi być równoważna ilości żywicy odbieranej z osadnika strumieniem powrotnym ( $Q_{s\dot{z}p} \cdot D_{\dot{z}w}$ ):

$$Q_w \cdot D_z = Q_{s\dot{z}p} \cdot D_{\dot{z}w} \quad (7.24)$$



formuła (7.23) przyjmuje postać:

$$Q_w \cdot D_z \cdot R = \frac{Q_w}{BV} \quad (7.25)$$

stąd

$$R = \frac{1}{BV \cdot D_z} \quad (7.20)$$

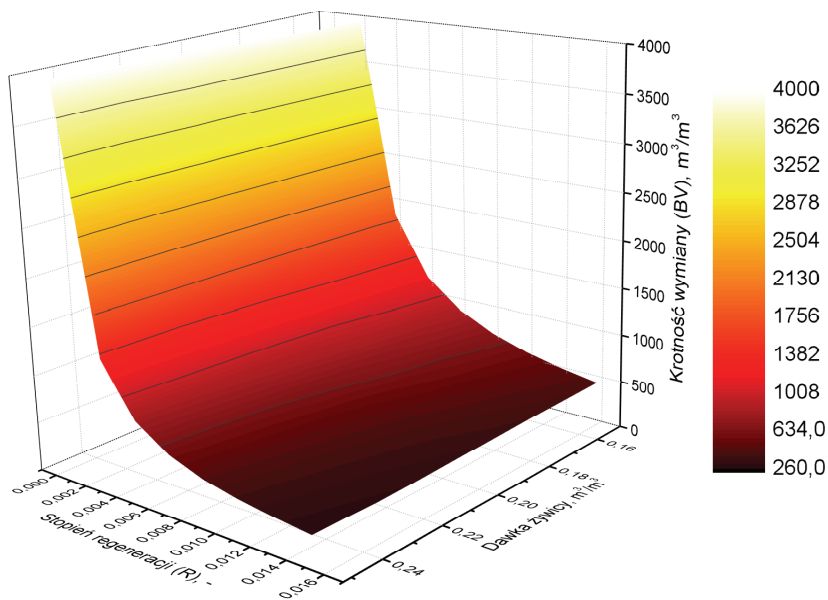
oraz

$$BV = \frac{1}{R \cdot D_z} \quad (7.21)$$

Poszukiwanie relacji między krotnością wymiany a stopniem regeneracji w systemach rektorów jedno- i dwustopniowego prowadzi do identycznych zależności opisanych równaniem (7.20) lub (7.21). To jedna z kluczowych tez, jakie można sformułować dzięki zastosowaniu parametrów wtórnych, pokazująca spójność procesową magnetycznej wymiany anionowej nadrzędną wobec konstrukcji reaktora. W tym ujęciu rozwiązania techniczne procesu stają się drugorzędne, ponieważ ukazany zostaje fundamentalny obraz procesu, złożony z kontaktu dwóch strumieni: wody i żywicy, której pojemność adsorpcyjna jest odtwarzana w ustalonym tempie za pomocą regeneracji. Zależność (7.21) jest jedną z ważniejszych w operowaniu procesem. Pokazuje ona związek między głównym wskaźnikiem determinującym skuteczność procesu ( $BV$ ) a kluczowymi parametrami pracy reaktora ( $R$ ;  $D_z$ ). Należy dodać, że skuteczność jest tym większa, im mniejsze jest obciążenie adsorbentu opisanego wskaźnikiem krotności wymiany, czyli jest odwrotnie proporcjonalna do wartości parametru  $BV$ :

$$\frac{1}{BV} = R \cdot D_z \quad (7.26)$$

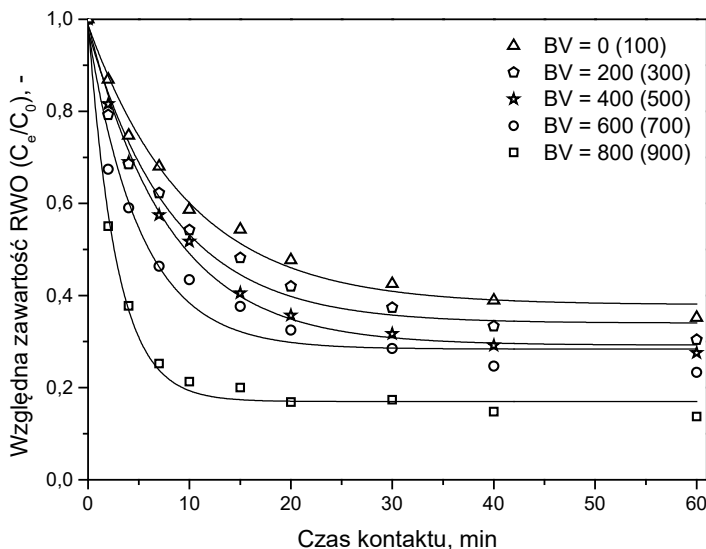
Warto zwrócić uwagę, że w tym ujęciu wskaźnik skuteczności procesu ( $1/BV$ ) nie zależy od czasu kontaktu, ani od strumieni objętości oczyszczanej wody oraz poszczególnych strumieni żywicy (które jednak są związane ze wskaźnikiem „R”), zależy natomiast od koncentracji żywicy zgromadzonej w reaktorze ( $D_z$ ) oraz udziału adsorbentu poddawanego regeneracji ( $R$ ). W uproszczeniu można powiedzieć, że skuteczność procesu jest proporcjonalna do koncentracji adsorbentu oraz jego pojemności. Im większa część żywicy jest poddawana regeneracji, tym większy jest udział jej pierwotnej pojemności dostępnej dla usuwanych z wody substratów adsorpcji.



Rys. 7.4. Krotność wymiany jako wynik zastosowanych wartości parametrów pierwotnych ( $R$ ;  $D_z$ ) w pracy reaktora typu HR

Jak wspomniano, dawka żywicy oraz stopień regeneracji są parametrami pierwotnymi procesu, których wartości mogą być regulowane bezpośrednio poprzez nastawy reaktora. Zmianę skuteczności usuwania RWO można uzyskać głównie poprzez zmianę wartości stopnia regeneracji przy zachowaniu niezmięnionej zawartości adsorbentu w reaktorze, co będzie miało konsekwencje w postaci zmiany wartości strumienia regeneracji i udziału żywicy cyrkulowanej kierowanej do regeneracji. W analogiczny sposób można wykorzystać zmianę dawki żywicy, co jest jednak operacyjnie bardziej kłopotliwe. Zróżnicowanie wartości dawki adsorbentu dobrze ilustruje odmienności dwóch głównych systemów reaktorowych. Można przyjąć, że ich działanie będzie równoważne, gdy będą się cechowały taką samą wartością iloczynu ( $R \cdot D_z$ ). Dawki typowe dla układów typu dwustopniowego są z założenia kilkakrotnie mniejsze niż w wypadku reaktora jednostopniowego. Oznacza to, że w warunkach równoważnych wartość stopnia regeneracji cechująca pracę układu DS musi być kilkakrotnie większa niż dla reaktora HR.

Graficzny obraz zależności (7.21) dowodzi, że w zakresie realnie stosowanych wartości dawek żywicy oraz stopni regeneracji, to ten drugi parametr w znacznie większym stopniu decyduje o wartości wskaźnika krotności wymiany (rys. 7.4). To potwierdza analogiczną tezę wywiedzioną przez Boyera i innych [16] na podstawie analiz modelowych procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej.



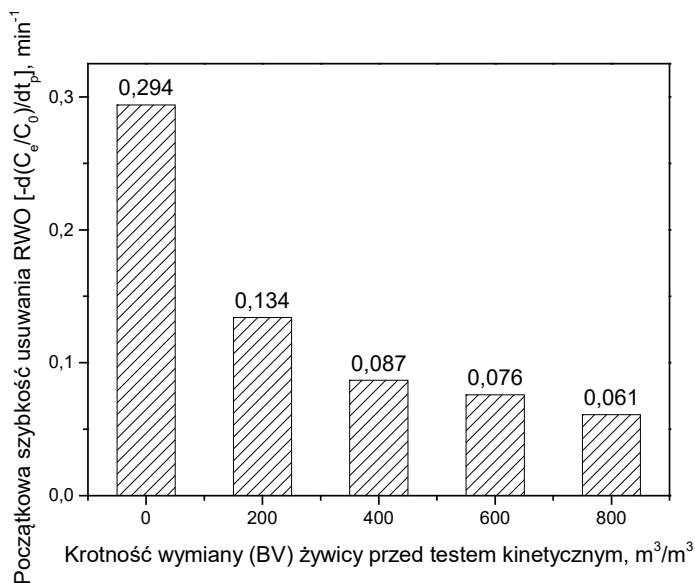
Rys. 7.5. Wpływ krotności wymiany na kinetykę usuwania RWO z wody (dawka żywicy:  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  – przy odmierzeniu próbek żywicy wysyczonej uwzględniono jej dodatkowe pęcznienie; woda surowa: RWO:  $7,48\text{--}7,88 \text{ gC}/\text{m}^3$ ,  $\text{SUVA}_{254}$ :  $5,30\text{--}5,59 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ; w nawiasach podano wartości krotności wymiany charakteryzujące żywicę po teście kinetycznym)

Wartość krotności wymiany wpływa też na kinetykę usuwania substratów procesu. Zagadnienie to nie znalazło się jednak w centrum zainteresowania badaczy. Brak wystarczającego zasobu danych nie pozwala na dokonanie jego kompleksowej charakterystyki, lecz jedynie za pomocą analizy wyniku jednostkowego.

W niepublikowanych badaniach autorskich prowadzono testy kinetyczne procesu magnetycznej wymiany anionowej, posługując się próbkami żywicy o zróżnicowanym stopniu wysycenia (wartości BV w zakresie  $0\text{--}800 \text{ m}^3/\text{m}^3$ ). W wypadku badań z żywicą wysyczoną istotne jest to, aby odmierzone dawki, uznawane za równoważne, zawierały taką samą ilość żywicy, co z uwagi na zróżnicowane pęcznienie adsorbentu nie oznacza równych objętości dawki. Z tego względu stopień pęcznienia żywicy był określany oddzielnie dla każdej porcji adsorbentu wstępnie wysycanego w teście wielokrotnym. Natomiast objętość dawki żywicy wysyczonej wykorzystywana w teście kinetycznym była proporcjonalnie do stopnia pęcznienia większa od objętości równoważnej jej dawki żywicy zregenerowanej wykorzystywanej w teście wielokrotnym oraz w „zerowym” teście kinetycznym.

Zgodnie z oczekiwaniami, dla każdej z zastosowanych dawek z zakresu  $2\text{--}40 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  (wartości odniesione do dawki żywicy zregenerowanej) obserwowano malejącą skuteczność usuwania RWO wyrażoną poprzez zmieniające się przebiegi krzywych kinetycznych. Tendencja ta dotyczyła zarówno samej wartości adsorpcji, która malała

szczególnie znacząco w zakresie krotności wymiany 0–200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (rys. 7.5), ale także początkowej szybkości usuwania substratu (rys. 7.6), która zmieniała się w jeszcze większym stopniu (o 54% w zakresie  $BV$  0–200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> oraz o 79% w zakresie  $BV$  0–800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>).



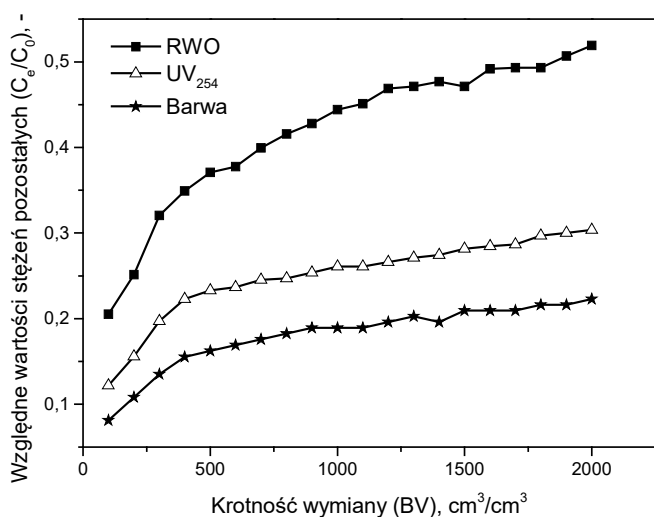
Rys. 7.6. Wpływ krotności wymiany na wartość początkowej (maksymalnej) szybkości usuwania względnej zawartości ( $C_e/C_0$ ) RWO (dawka żywicy: 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> – przy odmierzaniu próbek żywicy wysyconej uwzględniono jej dodatkowe pęcznienie; woda surowa: RWO: 7,48–7,88 gC/m<sup>3</sup>, SUVA<sub>254</sub>: 5,30–5,59 m<sup>3</sup>/gC·m)

Szereg powiązań krotności wymiany z innymi parametrami procesu, które tu opisano, znajduje zastosowanie przy określaniu nastaw procesowych oraz definiowaniu warunków ustalonych procesu. Należy mieć jednak i tę świadomość, że zmienne tych równań mogą w wielu wypadkach podlegać chwilowym zmianom, co nie znajduje natychmiastowego odzwierciedlenia w wartości parametru krotności wymiany, która jest oceniana w dłuższej perspektywie zależnej od wartości wieku żywicy (podrozdział 7.8). Przy założeniu, że żywice zregenerowana i wysycona wymieniane są w reaktorze w sposób równoważny, praktyczną weryfikację wartości parametru  $BV$  stanowi zawsze sumaryczna objętość wody oczyszczonej między regeneracjami odniesiona do objętości żywicy skierowanej w tym czasie do regeneracji, w myśl ogólnego równania (7.14) lub (7.16).

Rola parametru krotności wymiany w opisie procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych oraz w jego eksploatacji wynika przede wszystkim z jego powiązań ze skutecznością procesu. Objętość wody, z którą kontaktuje się porcja żywicy zanim trafi do regeneracji może być traktowana jako wskaź-

nik obciążenia adsorbentu. Nie jest to co prawda wskaźnik obciążenia ładunkiem substancji wchodzących w interakcje z jonitem, co jest jego wadą. Niemniej jednak jako wskaźnik związany z hydrauliką układu jest bardziej użyteczny w kontroli i sterowaniu procesem, do czego wykorzystywane są głównie parametry hydrauliczne. Jeśli charakterystyka wody surowej nie zmienia się znacząco, to znaczenie obciążenia hydraulicznego jest porównywalne z obciążeniem ładunkiem.

Parametr krotności wymiany jest także silnie powiązany z ekonomiką procesu. Gibson i Golubovic [71] dali temu wyraz w pracy poświęconej porównaniu działania dwóch adsorbentów magnetycznych. Idąc za ich tezą można sformułować następujące twierdzenie: jeśli dwa proszkowe adsorbenty magnetyczne są porównywalne cenowo i różni je głównie wartość krotności wymiany, przy której osiągają wymaganą skuteczność działania, to bardziej racjonalne ekonomicznie będzie zastosowanie tego z nich, który może pracować przy większej wartości wskaźnika  $BV$ .



Rys. 7.7. Usuwanie NMO w naczyniowym teście wielokrotnym jako funkcja krotności wymiany (dawka żywicy: 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>; czas kontaktu: 20 min; woda surowa: 7,36 mgC/dm<sup>3</sup>, 19,43 m<sup>-1</sup>, 14,8 mgPt/dm<sup>3</sup>)

Zakres pożądanych wartości krotności wymiany jest ustalany w naczyniowym teście wielokrotnym, którego wynik (rys. 7.7) jest przedstawiany w formie zależności usuwania określonego substratu procesu od wartości parametru  $BV$ . Wykonanie testu wielokrotnego wchodzi w zakres wszystkich badań laboratoryjnych procesu, którym towarzyszy cel praktyczny [138], np. weryfikacja możliwości wdrożenia metody [177]. Można oczekiwać, że przy stabilnej charakterystyce wody wynik testu wielokrotnego będzie powtórzony w badaniach pilotowych [133], a następnie w warunkach pełnej skali technicznej. Nawet jeśli tak nie jest, to posługiwanie się parametrem krotności wy-

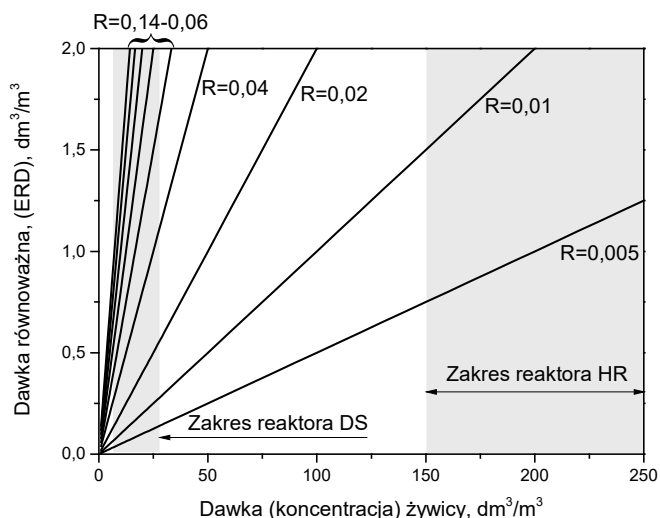
miany (poprzez wymuszanie zmiany ujemnej w celu poprawy skuteczności lub zmiany dodatniej w celu pogorszenia skuteczności) pomaga w znalezieniu właściwych nastaw obiegu żywicy w układzie reaktora.

Typowy zakres wartości  $BV$ , od którego zazwyczaj rozpoczyna się poszukiwania właściwych wartości parametru to  $1000\text{--}2000\text{ m}^3/\text{m}^3$  [132]. W praktyce mogą one wykraczać poza wskazane ramy zarówno w górę, jak i w dół. Powszechnym dążeniem jest uzyskanie jak najlepszych efektów usuwania zanieczyszczeń z wody przy jak największej wartości  $BV$ . Semmens i wsp. [177] uzyskali satysfakcjonujące wyniki usuwania NMO przy krotności wymiany wynoszącej  $5000\text{ m}^3/\text{m}^3$ , znacznie wykraczającej poza standardowe ramy.

Krotność wymiany ma wiele wspólnych cech z kolejnym ważnym parametrem procesu, jakim jest równoważna dawka żywicy.

## 7.7. Dawka równoważna żywicy

Mimo że odwołania do tego parametru znajdujemy już wcześniej [177], to koncepcję dawki równoważnej spopularyzowali dopiero Boyer i Singer [20, 21], uznając ją, nie bez podstaw, za najważniejszy parametr eksploatacyjny procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym. Użyli w tym kontekście terminu *effective resin dose* (ERD) [20], czyli dawka efektywna, co też ma swoje uzasadnienie. Wydaje się jednak, że w polskiej wersji językowej termin „dawka równoważna” lepiej oddaje sens tego wskaźnika.



Rys. 7.8. Dawka równoważna (ERD), jako funkcja dawki żywicy ( $D_2$ ) i stopnia regeneracji ( $R$ )

W ciągłym procesie magnetycznej wymiany anionowej następuje permanentne dostarczanie żywicy zregenerowanej do reaktora oraz usuwanie żywicy wysyczonej. Chwilowe wartości tego ruchu żywicy stanowią pewien określony ułamek objętości adsorbentu zawartego w reaktorze. Zatem komora reakcji zawiera ziarna żywicy o różnym wysyceniu. Można się domyślać, że idea dawki równoważnej zrodziła się w poszukiwaniu wskaźnika, który by ten stan wysycenia uśredniał. Według definicji zaproponowanej w pracy [21] wartość dawki równoważnej opisuje zależność:

$$\text{ERD} = R \cdot D_z \quad (7.27)$$

lub jeśli stopień regeneracji przedstawiono w ujęciu procentowym:

$$\text{ERD} = \frac{R \cdot D_z}{100} \quad (7.28)$$

gdzie:

ERD – dawka równoważna (równoważna zawartość żywicy),  $\text{m}^3/\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ),

R – stopień regeneracji, – (%),

$D_z$  – dawka (zawartość) żywicy w komorze reakcji,  $\text{m}^3/\text{m}^3$  ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ).

ERD można też zdefiniować opisowo, jako taką ilość żywicy zregenerowanej, która jest procesowo równoważna zawartości  $D_z$  żywicy częściowo wysyczonej. Innymi słowy zastosowanie dawki żywicy zregenerowanej w ilości ERD powinno dać taki sam efekt technologiczny, jak użycie żywicy częściowo wysyczonej w ilości  $D_z$ .

Jest kilka powodów, dla których znaczenie parametru dawki równoważnej jest tak ważne. Po pierwsze, większość badań zmierzających do ustalenia warunków procesu jest wykonywana z użyciem żywicy zregenerowanej. Natomiast zastosowania opierają się na pracy reaktorów zawierających ziarna żywicy o zróżnicowanym stopniu wysycenia. ERD łączy te różne warunki w jednym wskaźniku opisującym ich równoważność. Można to również wyrazić matematycznie, ponieważ w wypadku posługiwania się żywicą zregenerowaną:

$$\text{ERD} = R \cdot D_z = (R = 1) \cdot D_z = D_z \quad (7.29)$$

Zgodnie z równaniami (7.27) i (7.28) ERD, po pierwsze, zachowuje wszelkie atrybuty dawki, w tym jednostkę, dzięki czemu interpretacje testów z żywicą wysyconą oraz zregenerowaną mogą być prowadzone według analogicznych schematów. Po drugie, dawka równoważna łączy w jednym wskaźniku dwa inne kluczowe wskaźniki jakimi są zawartość żywicy oraz stopień regeneracji (rys. 7.8), który pośrednio wskazuje też na poziom wysycenia żywicy. Zarówno zmiany dawki, jak i stopnia regeneracji wywołują podobnie ukierunkowane efekty procesowe, zwiększając skuteczność usuwania substratów przy rosnących wartościach tych parametrów. Po trzecie, waga tego wskaźnika wynika także z mniejszego znaczenia innych parametrów procesowych. Zależność skuteczności procesu od czasu kontaktu ma znaczenie przede wszystkim dla jego wartości skrajnych, gdy w relatywnie szerokich

przedziałach wartości wpływ ten bywa ograniczony [14, 20, 63, 125] (również podrozdziały 7.9.3 i 7.9.4). Natomiast krotność wymiany jest ujęta we wskaźniku R, ponieważ jak wykazano w podrozdziale 7.6:

$$R = \frac{1}{BV \cdot D_z} \quad (7.20)$$

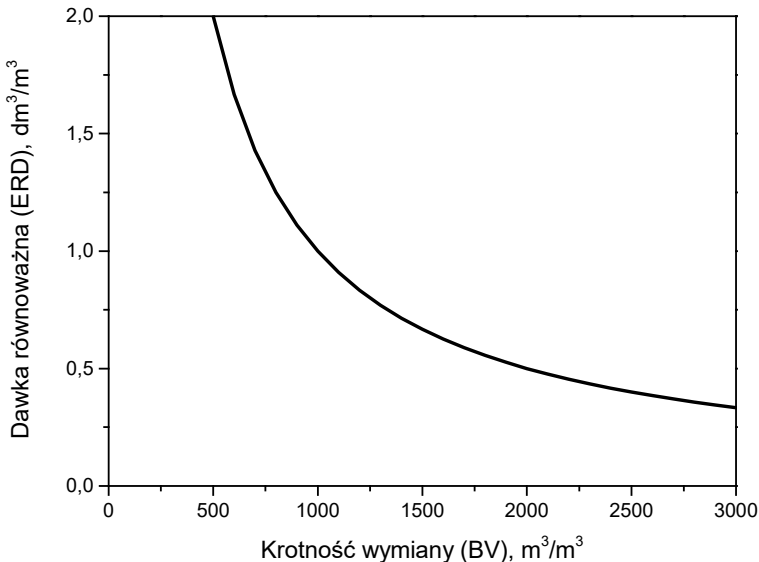
co w konsekwencji prowadzi również do zależności (gdy ERD wyrażono w jednostce  $\text{m}^3/\text{m}^3$ )

$$\text{ERD} = R \cdot D_z = \frac{1}{BV \cdot D_z} \cdot D_z = \frac{1}{BV} \quad (7.30)$$

lub

$$\text{ERD} = \frac{1000}{BV} \quad (7.31)$$

gdy ERD wyrażono w jednostkach  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$  ( $\text{dm}^3/\text{m}^3$ ). Charakter związku łączącego dawkę równoważną i krotność wymiany ilustruje rysunek 7.9. Zależności (7.20), (7.30) oraz (7.31) są prawdziwe w warunkach ustalonych. Singer i wsp. [186] traktują zależności (7.27) oraz (7.31) jako dwie niezależne definicje ERD charakteryzujące ten parametr odpowiednio w wypadku reaktora dwu- oraz jednostopniowego. W rzeczywistości dzięki zaproponowanej wspólnej formule (7.20) wyznaczania wartości stopnia regeneracji (R) obie zależności mają charakter uniwersalny.



Rys. 7.9. Dawka równoważna (ERD) jako funkcja krotności wymiany (BV)



Dawka równoważna jest parametrem o znaczeniu uniwersalnym. Łączy nie tylko różne skale i warunki procesowe [186], ale także rozwiązania konstrukcyjne reaktorów. Można wykazać, że dla przyjętych równoważnych warunków pracy reaktora dwustopniowego (DS) oraz jednostopniowego (HR) ( $BV_{DS} = BV_{HR}$ ) również wartości dawek równoważnych są równe ( $ERD_{DS} = ERD_{HR}$ ), mimo że zawartości żywicy w obu reaktorach znacząco się różnią ( $D_{z(DS)} \ll D_{z(HR)}$ ). Równość dawek równoważnych może być zatem traktowana jako warunek równoważności procesowej, podobnie jak to ma miejsce w odniesieniu do parametru krotności wymiany. Przypadek zrównania wartości dawek równoważnych w obu systemach reaktorowych:

$$R_{DS} \cdot D_{z(DS)} = R_{HR} \cdot D_{z(HR)} \quad (7.32)$$

pokazuje też główne różnice operacyjne (zróznicowanie wartości parametrów pierwotnych) dla obu systemów, które niezależnie od tego, czy wartości dawek równoważnych są równe, czy nie, można streścić w zapisach:

$$D_{z(DS)} \ll D_{z(HR)} \quad (7.33)$$

oraz

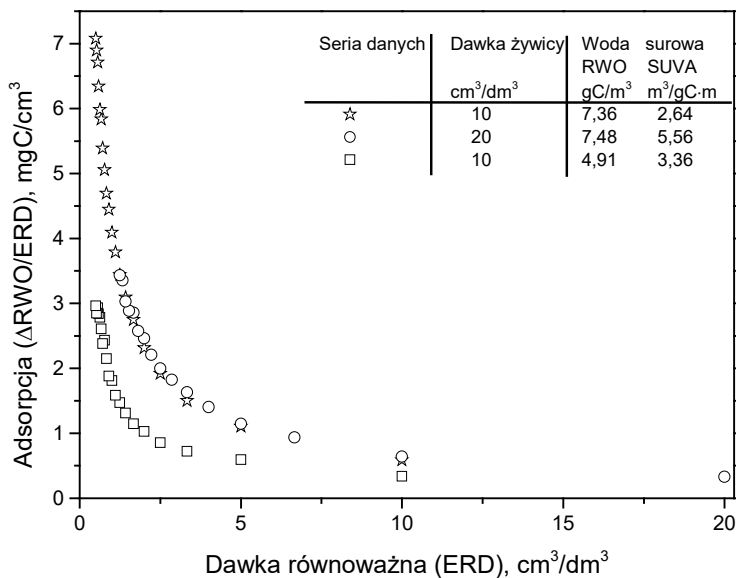
$$R_{DS} \gg R_{HR} \quad (7.34)$$

i które dobrze ilustruje rysunek 7.8. Na rysunku pokazano proste ilustrujące zależność dawki równoważnej od zawartości adsorbentu w reaktorze dla wybranych wartości stopnia regeneracji oraz zakresy wartości dawki żywicy charakterystyczne dla dwóch systemów reaktorowych. Części wspólne prostych oraz zakreślonych obszarów oznaczają możliwe punkty pracy, których wartości ERD można odczytać na osi rzędnych. Wykres pokazuje, że tak jak zakresy dawek również zakresy wartości stopnia regeneracji możliwe do zastosowania w obu systemach reaktorowych są całkowicie rozłączne. Obszar wykresu niezagospodarowany przez żaden ze współczesnych systemów reaktorowych pozostaje przestrzenią otwartą do dalszych poszukiwań rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów.

Struktura, na której oparto parametr dawki równoważnej czyni z niego decydujący wskaźnik charakterystyki technologicznej procesu. Jego użyteczność dotyczy wielu aspektów procesu, w tym:

- przenoszenia wyników od skali testów naczyniowych, przez badania pilotowe, do warunków pełnej skali technicznej,
- formułowania kluczowych wytycznych projektowych,
- bieżącej eksploatacji procesu,
- konfrontowania wyników badań.

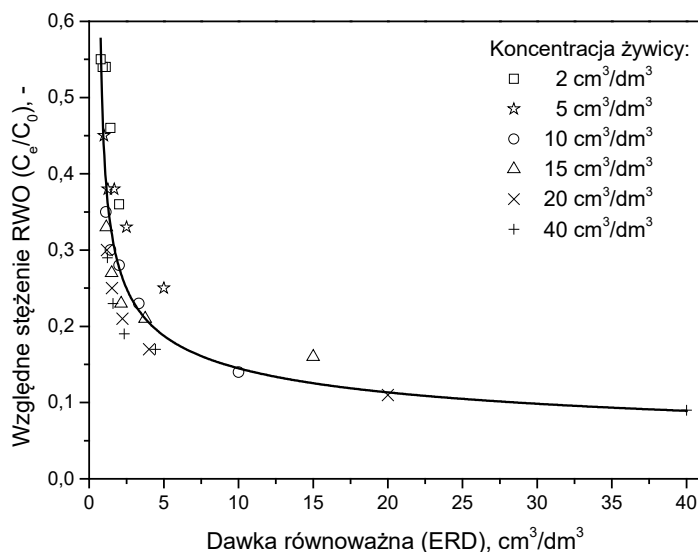
Boyer [20] twierdzi nawet, że wskaźnik ERD może być uznany za jedyny parametr odniesienia przy porównywaniu wyników z różnych badań pilotowych.



Rys. 7.10. Adsorpcja RWO w naczyniowym teście wielokrotnym jako funkcja dawki równoważnej (czas kontaktu: 20 min)

Teoretycznie dawka równoważna mogłaby przyjmować wartości z szerokiego zakresu od bliskich zera do wartości odpowiadającej zawartości żywyicy w komorze reakcji ( $0 < R < 1$ ). W praktyce zakres ten jest relatywnie wąski. Analiza wielu dostępnych w literaturze danych doświadczalnych pokazała, że w wypadku większości źródeł wody dla uzyskania maksymalnej skuteczności usuwania RWO wystarcza dawka równoważna wynosząca około  $6 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ , gdy zadowalającą skuteczność można uzyskać przy znacznie mniejszych wartościach z przedziału  $0,5$  do  $2,5 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  [203]. Jednak z uwagi na racjonalność ekonomiczną procesu korzystne jest utrzymywanie wartości ERD nie przekraczających  $1 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ . Singer i wsp. [186] przeanalizowali wyniki danych eksperymentalnych z 32 źródeł wody w USA i Australii. Dla wybranych pięciu (zakres RWO wody surowej:  $5\text{--}18 \text{ mgC}/\text{dm}^3$ ), które poddano przynajmniej badaniom pilotowym, a przeważnie również w pełnej skali technicznej, opracowano zależność jednostkowego usuwania substratów organicznych (miligramy RWO usuniętego przypadające na  $\text{cm}^3$  żywyicy) od wartości dawki równoważnej, w zakresie do  $5,0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . To zestawienie pokazuje, że efektem zwiększania wartości ERD w zakresie do około  $1,0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  jest szybki spadek wartości usuniętego ładunku RWO w jednostce objętości żywyicy. W przedziale wartości ERD od  $1,0$  do  $2,0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  tendencja ta jest utrzymana, ale zmiany następują zdecydowanie wolniej. W przedziale  $2,0\text{--}4,0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  dochodzi do stopniowej stabilizacji, a zaadsorbowany ładunek jednostkowy przestaje zależeć od wartości dawki równoważnej. Podobny wynik ładunku jednostkowego otrzymano w autor-

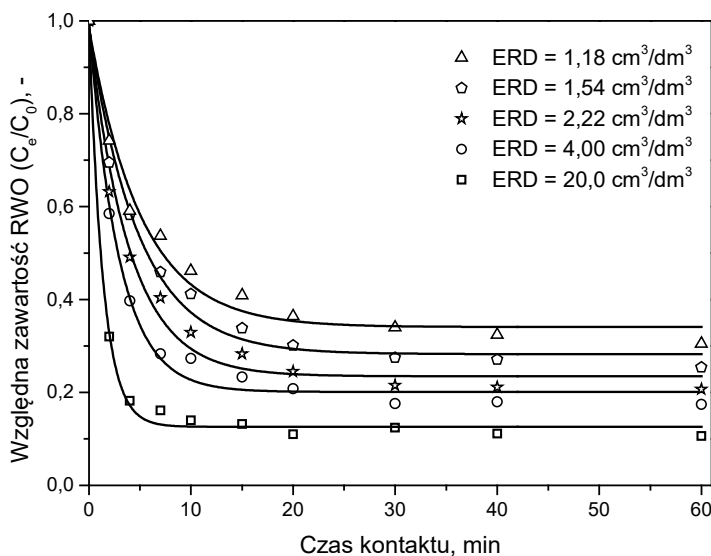
skich badaniach w testach wielokrotnych wykonanych dla różnych źródeł wody (rys. 7.10). Analogicznie jak w pracy [186] przebiegi krzywych z rysunku 7.10 mają ten sam charakter niezależnie od wszelkich zmiennych procesowych, a w wypadku różnych źródeł wody cechujących się zbliżonymi zawartościami RWO w wodzie surowej są identyczne. Singer i wsp. [186] zwracają uwagę, że w warunkach limitowanego dostępu substratów do miejsc aktywnych jonitu ( $ERD < 0,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ) adsorpcję cechują relatywnie duże wartości z przedziału  $10\text{--}30 \text{ mgC}/\text{cm}^3$ . Duże dawki żywicy ( $ERD > 2,0 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ) wiążą się z kolei ze swobodnym dostępem substratów do miejsc aktywnych jonitu oraz małymi wartościami adsorpcji  $2\text{--}5 \text{ mgC}/\text{cm}^3$ . Małe dawki oznaczają zatem lepsze wykorzystanie adsorbentu przy gorszych efektach usuwania RWO. Duże dawki pozwalają z kolei na lepsze wyniki usuwania RWO przy gorszym wykorzystaniu pojemności adsorbentu. Na podstawie analizy ponad trzydziestu źródeł wody za technologicznie korzystne uznano parametry procesu odpowiadające dawce równoważnej żywicy z zakresu  $0,5\text{--}1,5 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  [186].



Rys. 7.11. Zależność względnej zawartości RWO uzyskanej w teście kinetycznym po czasie kontaktu 60 min od wartości dawki równoważnej uzyskiwanej poprzez zróżnicowane zawartości żywicy w reaktorze oraz zróżnicowane wartości krotności wymiany (każda z badanych dawek żywicy była wstępnie poddawana wysycaniu odpowiadającemu krotności wymiany: 0; 200; 400; 600; 800  $\text{dm}^3/\text{dm}^3$ )

W autorskich niepublikowanych badaniach kinetycznych z żywicą wysyconą wykazano, że dawka równoważna jest tym, za co jest uważana, czyli wskaźnikiem pozwalającym na łączenie innych kluczowych parametrów procesu (dawka żywicy,

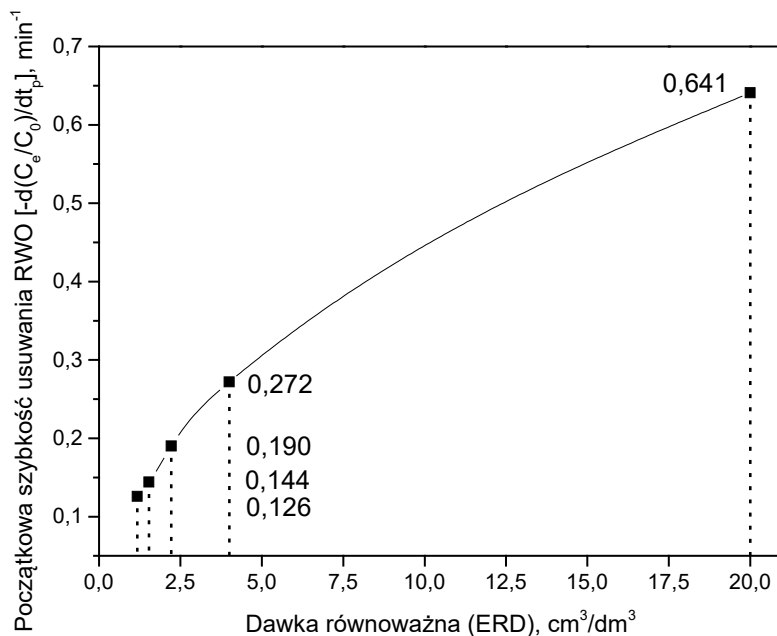
krotność wymiany, stopień regeneracji), decydujących o jego skuteczności, w jednym parametrze procesowym. Układ charakteryzowany zbliżonymi wartościami ERD (związanymi z różnymi wartościami koncentracji żywicy oraz krotności wymiany) cechuje zbliżona skuteczność usuwania substratów procesu (rys. 7.11), oczywiście pod warunkiem, że dotyczy to tego samego źródła wody. Zależność pokazana na rysunku 7.11 pozwala na dokonanie doboru wartości ERD w powiązaniu z wymaganą zawartością RWO w wodzie oczyszczonej. Przebieg krzywej pokazuje też, jak znacząca może być reakcja skuteczności usuwania substratów na małą zmianę wartości dawki równoważnej w zakresie jej zalecanych wartości. Tym samym potwierdza rolę, jaką w eksploatacji procesu odgrywa stabilność warunków jego prowadzenia, opisanych parametrami procesowymi, w szczególności wartością dawki równoważnej.



Rys. 7.12. Krzywe kinetyczne usuwania RWO jako funkcje dawki równoważnej (ERD) zmienianej za pomocą parametru krotności wymiany (BV: 50; 250; 450; 650; 850 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>), przy stałej wartości koncentracji żywicy ( $D_2$ : 20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> – przy odmierzeniu próbek żywicy wysyczonej uwzględniono jej dodatkowe pęcznienie; woda surowa: RWO: 7,48–7,88 gC/m<sup>3</sup>, SUVA<sub>254</sub>: 5,30–5,59 m<sup>3</sup>/gC·m)

Wpływ dawki równoważnej obserwowany jest nie tylko w zakresie finalnej skuteczności usuwania substratów, ale również w odniesieniu do kinetyki ich usuwania. Przebiegi krzywych kinetycznych (uzyskane dla ustalonej zawartości żywicy oraz zmiennych wartości krotności wymiany) zależą od wartości dawki równoważnej (rys. 7.12) w sposób podobny jak od jednorodnej dawki żywicy zregenerowanej (podrozdział 7.9, rys. 7.16 i 7.18). Krzywe te ilustrują wpływ wartości ERD na wartość adsorpcji, która maleje wraz z malejącą dawką, ale także na czas potrzebny do osią-

gnięcia stanu równowagi adsorpcyjnej (rośnie wraz z malejącą dawką) oraz szybkość reakcji usuwania substratu. Większe wartości dawki równoważnej sprzyjają osiągnięciu większych szybkości reakcji, zwłaszcza tych obserwowanych w początkowej fazie kontaktu oczyszczanej wody z żywicą (rys. 7.13).



Rys. 7.13. Wpływ krotności wymiany na wartość początkowej (maksymalnej) szybkości usuwania względnej zawartości ( $C_e/C_0$ ) RWO (dawka żywicy: 20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> – przy odmierzeniu próbek żywicy wysyczonej uwzględniono jej dodatkowe pęcznienie; woda surowa: RWO: 7,48–7,88 gC/m<sup>3</sup>, SUVA<sub>254</sub>: 5,30–5,59 m<sup>3</sup>/gC·m)

Każde uogólnienie ma swoje ramy obowiązywania. W wypadku uogólnień dotyczących interpretacji dawki równoważnej, warto pamiętać, że przy dużych różnicach w koncentracji żywicy równe wartości ERD nie muszą oznaczać takiej samej skuteczności usuwania substratu, w szczególności zaś szybkości usuwania. Ma to swoje źródło w znacznych różnicach drogi dyfuzji. W konkretnych zastosowaniach zakresy zmienności koncentracji żywicy są ograniczone, stąd efekt ten może być niezauważalny.

## 7.8. Wiek żywicy

Omawiany proces bazuje na kontakcie oczyszczanej wody z anionowymi adsorbentem magnetycznym. Jest oczywiste, że czas kontaktu obu mediów ma istotne

znaczenie dla przebiegu procesu. Jednak czas kontaktu wody z żywicą nie jest tożsamy z czasem kontaktu żywicy z wodą. Porcja wody jest w kontakcie z żywicą w czasie równym czasowi przetrzymania w warstwie adsorbentu rozproszonego w określonej objętości reaktora i kontakt ten jest jednokrotny (jedna porcja wody kontaktuje się z jedną porcją żywicy). Ziarno żywicy przebywa w reaktorze istotnie dłużej niż cząsteczka wody, przez co określona porcja adsorbentu kontaktuje się z wieloma porcjami wody. W celu wyrażenia tych odmienności, obok czasu kontaktu (przetrzymania) oczyszczanej wody w reaktorze (podrozdział 7.2), wykorzystywane jest też pojęcie czasu przebywania żywicy magnetycznej w układzie oczyszczania, określane też wiekiem żywicy.

Wiek żywicy definiowany jest jako relacja między objętością żywicy w reaktorze a tempem jej wymiany:

$$t_{pz} = \frac{V_z}{Q_z} \quad (7.35)$$

gdzie:

$t_{pz}$  – wiek żywicy – czas przebywania żywicy w komorze reakcji (układzie oczyszczania), h,

$V_z$  – objętość żywicy zawarta w komorze reakcji (odniesiona do jej formy zsedymetowanej), m<sup>3</sup>,

$Q_z$  – strumień objętości żywicy wymienianej w reaktorze (usuwanej żywicy wysyczonej i doprowadzanej żywicy zregenerowanej,  $Q_{zw} = Q_{zr}$ ), m<sup>3</sup>/h.

Biorąc pod uwagę definicję (7.35) oraz związek strumienia regeneracji ( $Q_z$ ) ze strumieniem objętości oczyszczanej wody ( $Q_w$ ) oraz krotnością wymiany ( $BV$ ) opisany równaniem (7.16), przy czym w warunkach ustalonych ( $Q_{zw} = Q_{zr}$ ), można stwierdzić, że:

$$Q_z = \frac{Q_w}{BV} \quad (7.36)$$

Ponieważ objętość żywicy w komorze reakcji ( $V_z$ ) jest związana z objętością komory ( $V_R$ ) oraz zawartością adsorbentu ( $D_z$ ):

$$V_z = V_R \cdot D_z \quad (7.37)$$

a objętość komory pozostaje w związku ze strumieniem objętości oczyszczanej wody ( $Q_w$ ) i jej czasem przetrzymania w reaktorze ( $t_p$ ):

$$V_R = Q_w \cdot t_p \quad (7.38)$$

to uwzględniając zależności (7.36)–(7.38) można zapisać, że:

$$t_{p\dot{z}} = \frac{V_{\dot{z}}}{Q_{\dot{z}}} = \frac{V_R \cdot D_{\dot{z}}}{Q_{\dot{z}}} = \frac{Q_w \cdot t_p \cdot D_{\dot{z}}}{Q_{\dot{z}}} = BV \cdot t_p \cdot D_{\dot{z}} \quad (7.39)$$

Ponieważ, jak wcześniej wykazano (7.20):

$$BV \cdot D_{\dot{z}} = \frac{1}{R} \quad (7.20)$$

to:

$$t_{p\dot{z}} = BV \cdot t_p \cdot D_{\dot{z}} = \frac{t_p}{R} \quad (7.40)$$

Z definicji dawki równoważnej (7.27) wynika zaś, że:

$$t_{p\dot{z}} = \frac{t_p}{R} = t_p \cdot \frac{D_{\dot{z}}}{ERD} \quad (7.41)$$

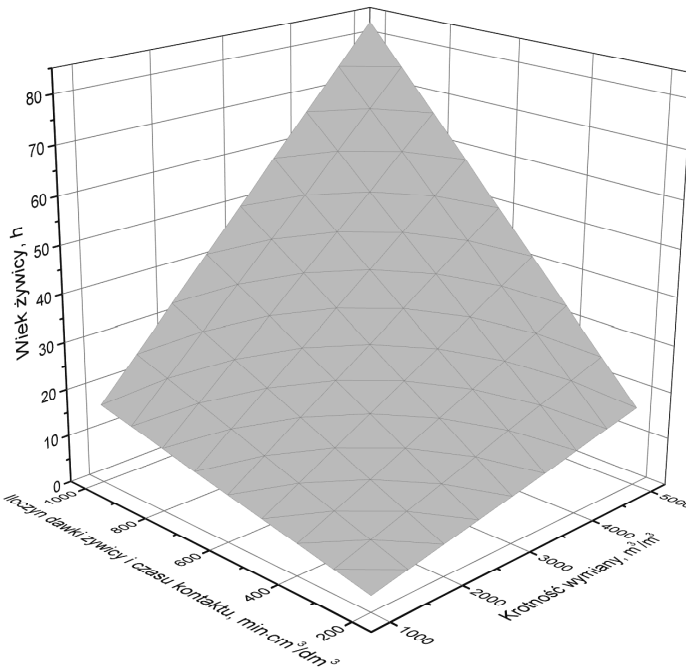
Równanie (7.39) ma zasadnicze znaczenie w określaniu warunków równoważności procesowej, zwłaszcza gdy chodzi o porównanie funkcjonowania różnych systemów reaktorowych. Tematykę tę rozwinęto w podrozdziale 7.9.3. Równanie (7.40) pokazuje związek wieku żywicy z dwoma podstawowymi nastawami procesowymi, związanymi zarówno z fazą roztworu, jak i fazą adsorbentu. Czas kontaktu jest bowiem pochodną strumienia objętości oczyszczanej wody, a stopień regeneracji opisuje wymianę żywicy w reaktorze. W warunkach instalacji o skali technicznej czas kontaktu ma wartość stałą lub podlega zmianom w małym zakresie. Wówczas wiek żywicy podlega zmianom wynikającym ze zmian głównej nastawy procesowej, którą jest stopień regeneracji. Równanie (7.41), a zwłaszcza jego przekształcona forma:

$$\frac{t_{p\dot{z}}}{t_p} = \frac{D_{\dot{z}}}{ERD} \quad (7.42)$$

pokazuje interesującą relację, jaką tworzą dwa główne parametry procesu wyrażone w jednostce czasu oraz dwa wyrażone w jednostce dawki (koncentracji). Wynika z niego, że stosunek wieku żywicy do czasu kontaktu wody i żywicy w komorze reakcji jest równoważny stosunkowi dawki (zawartości) żywicy w komorze reakcji do dawki równoważnej. W szczególnych przypadkach, jakie tworzą warunki naczyniowego testu kinetycznego lub naczyniowego testu jednokrotnego, gdy porcja żywicy jest jednokrotnie zalewana określoną porcją wody, parametry czasu kontaktu i wieku żywicy są sobie równe i równe są również dawki  $D_{\dot{z}}$  i ERD. Przy okazji warto przypomnieć, że prosta, szybka i przez to chętnie wykorzystywana procedura badawcza testu naczyniowego jednokrotnego (podrozdział 5.5) pozwala na zasymulowanie warunków procesowych odnoszących się do dawki adsorbentu (stosowana jest dawka świeżej żywicy równa dawce równoważnej), ale nie pozwala na jednoczesne zacho-

wanie procesowych wartości czasu kontaktu i wieku żywicy i ich zróżnicowania. W tej sytuacji za mniejsze odstępstwo od realnych warunków procesowych uznaje się zastosowanie czasu reakcji odpowiadającego realnej wartości wieku żywicy [16, 17, 19]. Niestety spełnienie tego warunku sprawia, że procedura, choć nadal mało pracochłonna, zdecydowanie przestaje być szybka.

Zależność (7.39) można przedstawić jako funkcję dwóch zmiennych, krotności wymiany oraz iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu (rys. 7.14). Przyjmując zakresy ich zmienności zgodne z praktyką procesową, można określić także zmienność wieku żywicy, która kształtuje się w granicach od kilku do około 80 godzin. Ponadto, obraz tej zależności pokazuje idealną równowagę wpływu krotności wymiany z jednej strony, a iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu z drugiej, na wartość wieku żywicy (rys. 7.14).



Rys. 7.14. Wiek żywicy jako funkcja krotności wymiany oraz iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu w myśl równania (7.39)

Wiek żywicy znajduje zastosowanie głównie w eksploatacji układów przepływowych. Jest parametrem wtórnym, co oznacza, że jego wartość jest tylko pochodną wartości innych wskaźników, które charakteryzują proces w sposób bezpośredni. Znaczenie wieku żywicy ujawnia się wtedy, gdy są prowadzone operacje zmierzające do zmiany warunków stanu ustalonego (równowagi procesowej). Zmiany takie mogą być



wprowadzone skokowo lub w sposób rozłożony w czasie. Po dokonaniu zmiany początkowych parametrów ruchu żywicy (parametry pierwotne) na parametry docelowe, system przechodzi przez fazę zmiany aż do ustabilizowania docelowych wartości parametrów wtórnych, co następuje po czasie odpowiadającym wiekowi żywicy, czyli gdy dokona się pełna wymiana adsorbentu w reaktorze. Inne sposoby postępowania, pozwalające na skrócenie czasu stabilizacji układu opisano w podrozdziale 7.14. Niemniej to wartość wieku żywicy stanowi zawsze podstawę rozważania sposobów wprowadzania zmian wartości parametrów wtórnych oraz reżimu czasowego dla kontroli skuteczności przeprowadzonej zmiany.

Wiek żywicy posłużył także jako ważny parametr budowy matematycznego modelu procesu [16, 17]. W tym zastosowaniu wiek żywicy może być brany pod uwagę w formie wartości uśrednionej [16] jako element opisu procesu w makroskali. W pogłębionym opisie zjawisk można posłużyć się wydzielonymi klasami ziaren żywicy o zróżnicowanym wieku [17], co jest bliższe realiom prowadzenia procesu. Jednak ujęcie takie wiąże się z dużo większą złożonością matematyczną modelu, co jak wskazują Boyer wraz ze współpracownikami [16], skutkuje istotnym wydłużeniem czasu obliczeń, a nawet gorszą dokładnością wyników symulacji.

## 7.9. Krzywa kinetyczna

Wykorzystanie informacji generowanych przez obraz krzywej kinetycznej wiąże się z obszarem charakterystyki procesu, w którym dostrzeżona zostaje rola czasu kontaktu, pominięta w opisie opartym o parametry krotności wymiany i dawki równoważnej, a stanowiąca rozwinięcie funkcji czasu kontaktu dostrzeżonej w parametrze wieku żywicy. Parametry wtórne, takie jak krotność wymiany, dawka równoważna, a nawet wiek żywicy budują obraz statyki procesu, gdy analiza krzywej kinetycznej pozwala na zgłębienie obszaru kinetyki.

Krzywa kinetyczna adsorpcji na magnetycznym adsorbencie proszkowym nie jest parametrem procesu, jednak przedstawia związki między kluczowymi parametrami, a interpretacja jej przebiegu prowadzi do określenia kolejnych istotnych dla procesu danych i wskaźników.

### 7.9.1. Model krzywej kinetycznej

Krzywa kinetyczna jest wynikiem naczyniowego testu kinetycznego (podrozdział 5.3). Jako zależność usuwania substratu procesu od czasu reakcji (czasu kontaktu wody z adsorbentem) może być przedstawiona w kilku postaciach jako:

- zależność pozostałego stężenia substratu od czasu kontaktu wody z żywicą (rys. 7.15a),

- zależność względnego stężenia substratu w wodzie oczyszczonej od czasu kontaktu (rys. 7.15b),
- zależność procentowej skuteczności usuwania substratu od czasu kontaktu (rys. 7.15c).

Wymienione warianty można opisać matematycznie w postaci odpowiednich równań, kolejno jako:

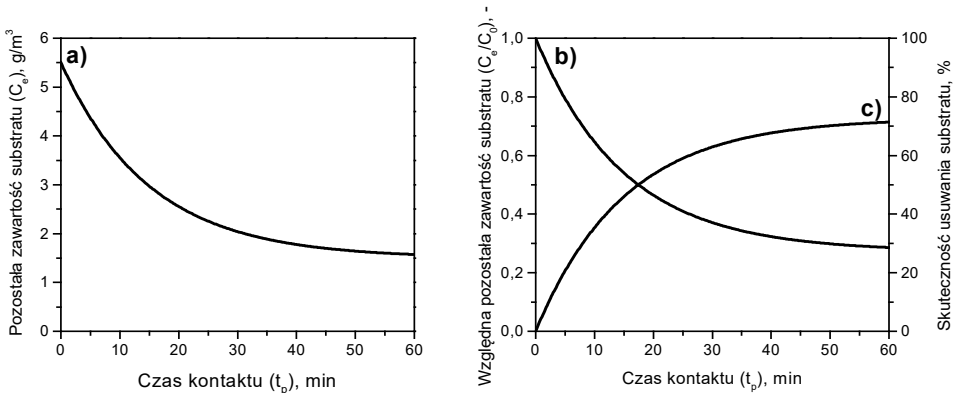
$$C_e = f(t_p) \quad (7.43)$$

$$\frac{C_e}{C_0} = f(t_p) \quad (7.44)$$

$$S = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100, \% = f(t_p) \quad (7.45)$$

gdzie:

- $t_p$  – czas przetrzymania oczyszczanej wody w komorze reakcji (czas kontaktu woda z adsorbentem), h (min),
- $C_0$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie surowej,  $\text{g/m}^3$ ,
- $C_e$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie oczyszczonej,  $\text{g/m}^3$ ,
- $S$  – skuteczność usuwania substratu procesu, %.

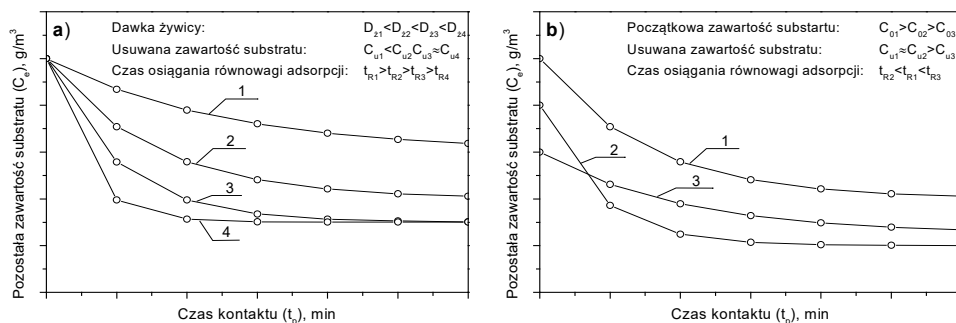


Rys. 7.15. Sposoby prezentacji krzywej kinetycznej, jako funkcji czasu kontaktu odniesionej do stężenia substratu (a), względnego stężenia substratu (b), skuteczności usuwania substratu procesu (c) (wszystkie krzywe oparto na tej samej serii danych eksperymentalnych)

Forma prezentacji danych kinetycznych zależy od ich przeznaczenia. Zależność (7.43) będzie wybierana, gdy początkowa zawartość substratu ma stałą wartość lub gdy istnieje potrzeba pokazania konkretnych wartości stężeń związanych określonym czasem kontaktu. W niektórych wypadkach, związanych np. z modelowaniem

procesu, zachodzi konieczność posłużenia się bezwymiarowym wskaźnikiem stężenia, co umożliwi równanie (7.44). Prezentacja usuwania substratu w formie zależności (7.45) znajduje z kolei częste zastosowanie przy ogólnych porównaniach skuteczności odnoszących się zarówno do zróżnicowanych stężeń początkowych charakteryzujących różne źródła wody, jak i do rozbieżności w samych warunkach doświadczenia.

Krzywa kinetyczna może być oceniana na podstawie samego obrazu graficznego, jak poprzez matematyczną analizę jej przebiegu. Analiza graficzna polega przeważnie na porównaniu przebiegu różnych krzywych kinetycznych przedstawionych na wspólnym wykresie (rys. 7.16). Rysunek 7.16 przedstawia dane z testów kinetycznych ujęte w układzie współrzędnych krzywej kinetycznej i zebrane w dwóch grupach: dla wspólnego źródła wody i zróżnicowanych dawek adsorbentu (a) oraz dla różnych wód badanych przy tej samej dawce (b). Możliwości analizy graficznej są ograniczone, niemniej w wielu wypadkach są one wystarczające do wstępnej oceny wyników. Pozwalają na określenie oraz porównanie wartości adsorpcji ( $\sim C_u/D_z$ ), pozostałych zawartości substratu ( $C_0 - C_u$ ), czasu osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej ( $t_R$ ), a nawet na porównanie szybkości reakcji charakteryzujących poszczególne krzywe (na podstawie nachylenia krzywej,  $(\Delta C_e/\Delta t_p)$ ).



Rys. 7.16. Przebiegi krzywych kinetycznych usuwania substratu organicznego, odnoszące się do jednego źródła wody i zróżnicowanych dawek żywicy (a) oraz różnych źródeł wody (b)

Znacznie szersze możliwości opisu i interpretacji kinetyki usuwania substratów w procesie wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych stwarza zapisanie wyniku testu kinetycznego w postaci zależności funkcyjnej, która dobrze aproksymuje punkty doświadczalne, a jej współczynniki mają sens fizyczny, istotny z punktu widzenia interpretacji wyniku [140]. Jak dotychczas w opisach kinetyki usuwania substratów adsorpcji z wykorzystaniem adsorbentów magnetycznych korzystano z trzech modeli kinetycznych [181]:

- modelu reakcji chemicznej pseudo-pierwszego rzędu:

$$q_e = q \cdot [1 - e^{-k_1 \cdot t_p}] \quad (7.46)$$

- modelu reakcji chemicznej pseudo-drugiego rzędu:

$$q_e = \frac{k_2 \cdot t_p \cdot q^2}{1 + k_2 \cdot t_p \cdot q} \quad (7.47)$$

- modelu Elovicha:

$$q_e = (1/\beta) \cdot \ln(\alpha \cdot \beta) + (1/\beta) \cdot \ln(t_p) \quad (7.48)$$

gdzie:

- $t_p$  – czas kontaktu wody z żywicą, min (h),
- $q$  – wartość adsorpcji substratu w warunkach równowagi adsorpcji, mg/g ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),
- $q_e$  – wartość adsorpcji substratu po czasie kontaktu  $t_p$ , mg/g ( $\text{mg}/\text{cm}^3$ ),
- $k_1$  – stała szybkości reakcji pseudo-pierwszego rzędu,  $\text{min}^{-1}$  ( $\text{h}^{-1}$ ),
- $k_2$  – stała szybkości reakcji pseudo-drugiego rzędu,  $\text{min}^{-1}$  ( $\text{h}^{-1}$ ),
- $\alpha$  – początkowy strumień adsorpcji,  $\text{mg}/\text{mg} \cdot \text{min}$  ( $\text{mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{min}$ ;  $\text{mg}/\text{cm}^3 \cdot \text{h}$ ),
- $\beta$  – stała desorpcji,  $\text{g}/\text{mg}$  ( $\text{cm}^3/\text{mg}$ ).

Dane doświadczalne testu kinetycznego przyjmują w układzie współrzędnych równania (7.43) różne postaci w zależności od typu oraz wartości dawki adsorbentu, charakterystyki oczyszczanego medium, właściwości i zawartości usuwanego substratu oraz innych czynników. Dlatego dopasowanie modelu przebiegu krzywych kinetycznych nie jest jednoznaczne. W większości dostępnych analiz najlepszą zgodność z danymi doświadczalnymi wykazywał model reakcji pseudo-drugiego rzędu [46, 47, 67, 181, 182, 211], jednak nie jest to regułą. Obserwowano serie danych, dla których model reakcji pseudo-pierwszego rzędu był bardziej odpowiedni [182, 211]. W innym wypadku stwierdzono, że model reakcji pseudo-pierwszego rzędu był lepiej dopasowany do opisu kinetyki usuwania NMO z wykorzystaniem żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC (w odróżnieniu od użycia tego samego adsorbentu do usuwania barwnika Orange G lub wykorzystania żywicy NDMP zarówno dla usuwania barwnika, jak i naturalnych substancji organicznych) [183]. Wspólną tezą wynikającą z dotychczasowych analiz jest potwierdzenie przydatności trzech wymienionych modeli do opisu kinetyki usuwania substratu (w szczególności RWO) przez magnetyczne adsorbenty proszkowe (badania dotyczyły nie tylko żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC), przy czym w poszczególnych przypadkach danych doświadczalnych modele te wykazywały zróżnicowane dopasowanie do danych.

Matematyczna postać modelu jest o tyle przydatna, o ile jest względnie nieskomplikowana, a jej współczynniki reprezentują określony sens fizyczny i mogą służyć do wartościowej interpretacji danych doświadczalnych. Kierując się tymi przesłankami w pracy [140] do opisu kinetyki procesu zaadaptowano model reakcji pseudo-

pierwszego rzędu w postaci uwzględniającej zawartość frakcji nieusuwalnej i odnoszącej się bezpośrednio do wyników testu kinetycznego zapisanych w układzie współrzędnych zależności (7.43):

$$C_e = C_\infty + C_u \cdot e^{-t_p/\tau} \quad (7.49)$$

gdzie:

- $C_e$  – pozostała zawartość substratu, g/m<sup>3</sup>,
- $C_\infty$  – pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia (wartość  $C_e(t_p \rightarrow \infty)$ ), g/m<sup>3</sup>,
- $C_u$  – usunięta zawartość substratu, g/m<sup>3</sup>,
- $t_p$  – czas kontaktu wody z żywicą, min (h),
- $\tau$  – stała czasowa usuwania substratu (średni czas życia, czyli średni czas przebywania cząsteczek substratu w fazie roztworu) – czas, po którym usunięciu uległo  $[1 - 1/e] C_u/C_0$ , czyli ok. 0,63  $C_u/C_0$ , min (h),
- $e$  – liczba Eulera ( $e = 2,718281 \dots$ ).

W analogiczny sposób można też zdefiniować równanie kinetyki odnoszące się do układu współrzędnych zależności (7.44), o bezwymiarowej notacji stężeń:

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{C_\infty}{C_0} + \frac{C_u}{C_0} \cdot e^{-t_p/\tau} \quad (7.50)$$

gdzie:

- $C_e/C_0$  – względna pozostała zawartość substratu, –,
- $C_\infty/C_0$  – względna pozostała zawartość substratu niemożliwa do usunięcia (wartość  $C_e/C_0(t_p \rightarrow \infty)$ ), –,
- $C_u/C_0$  – względna usunięta zawartość substratu, –.

Przyjęty opis kinetyki może być także przekształcony do zależności opisującej skuteczność usuwania substratu w układzie współrzędnych równania (7.45). Biorąc pod uwagę, że frakcje usuwana i nieusuwana bilansują się do początkowej zawartości substratu:

$$C_\infty = C_0 - C_u \quad (7.51)$$

równanie (7.49) może być przekształcone do postaci:

$$S = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100 = \frac{C_u}{C_0} \cdot (1 - e^{-t_p/\tau}) \cdot 100, \% \quad (7.52)$$

opisującej skuteczność usuwania substratu. Przy dużych wartościach czasu kontaktu ( $t_p \rightarrow \infty$ ) wartość wyrażenia w nawiasie dąży do jedności, a skuteczność usuwania substratu osiąga wartość maksymalną:

$$S(t_p \rightarrow \infty) = S_\infty = \frac{C_u}{C_0} \cdot 100, \% \quad (7.53)$$

co prowadzi do uproszczonej formy równania (7.52):

$$S = S_\infty \cdot (1 - e^{-t_p/\tau}), \% \quad (7.54)$$

gdzie

$S_\infty$  – maksymalna skuteczność usuwania substratu, %.

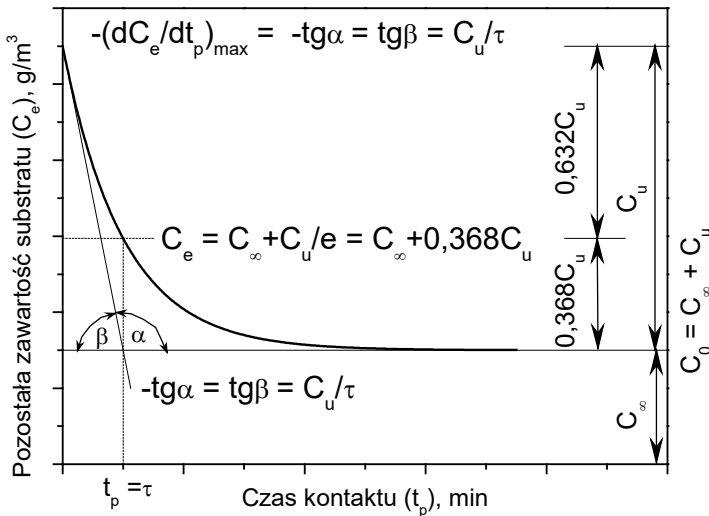
Graficzną interpretację parametrów równania kinetyki, bazującą na podstawowej formie zależności (7.49) pokazano na rysunku 7.17. Poza parametrami stężeń substratu oraz stałej czasowej ilustruje on także graficzną postać parametru maksymalnej szybkości reakcji. Szybkość reakcji opisuje ogólne równanie [7]:

$$-\frac{dC_e}{dt_p} = k \cdot (C_e)^n \quad (7.55)$$

gdzie:

$k$  – stała szybkości reakcji,  $\text{min}^{-1} (\text{h}^{-1})$ ,

$n$  – wykładnik potęgowy opisujący rząd reakcji, –.



Rys. 7.17. Graficzna interpretacja parametrów równania kinetyki (7.49) oraz maksymalnej początkowej szybkości reakcji jako stycznej do krzywej w punkcie  $(0; C_0)$  (na podstawie [140])

W wypadku modelu reakcji pierwszego rzędu ( $n = 1$ ) oraz przy uwzględnieniu zawartości frakcji nieusuwanej ( $C_\infty$ ) przyjmuje ono postać:

$$-\frac{dC_e}{dt_p} = k_1 \cdot (C_e - C_\infty) \quad (7.56)$$

Uwzględniając, że w wypadku reakcji pierwszego rzędu [25]:

$$k_1 = \frac{1}{\tau} \quad (7.57)$$

możliwe jest zdefiniowanie szybkości reakcji w dowolnym punkcie krzywej kinetycznej, w oparciu o aproksymowane wartości parametrów krzywej kinetycznej w postaci (7.49):

$$-\frac{dC_e}{dt_p} = \frac{(C_e - C_\infty)}{\tau} \quad (7.58)$$

zaś w szczególnym wypadku początkowego punktu krzywej (0;  $C_0$ ), w którym szybkość usuwania osiąga największą wartość oraz ( $C_e - C_\infty = C_u$ ):

$$-\left(\frac{dC_e}{dt_p}\right)_{\max} = \frac{C_u}{\tau} \quad (7.59)$$

Na rysunku 7.18 pokazano jak wartość dawki żywicy kształtuje przebiegi krzywych kinetycznych oraz odpowiadające im wartości początkowej szybkości reakcji. Jako pierwsza pochodna równania kinetyki (7.47) szybkość usuwania substratu wyznaczona w punkcie o określonych współrzędnych może być opisana także jako współczynnik kierunkowy stycznej do krzywej w tym punkcie (rys. 7.17):

$$-\left(\frac{dC_e}{dt_p}\right)_{\max} = -\operatorname{tg} \alpha = \operatorname{tg} \beta \quad (7.60)$$

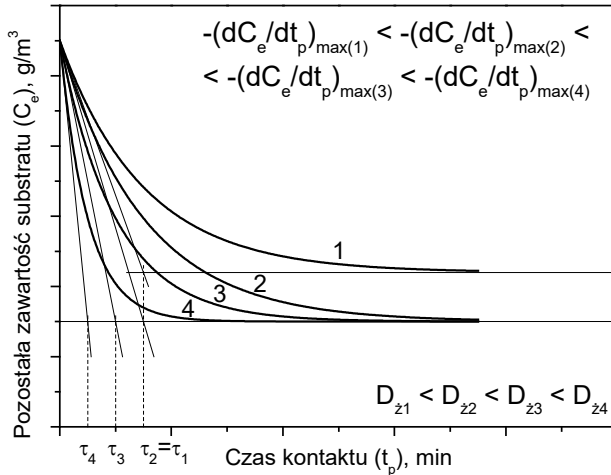
Wartości parametrów kinetyki, takie jak:

- zawartości frakcji usuwanej i nieusuwanej,
- stała czasowa lub stała szybkości reakcji,
- czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcji,
- maksymalna szybkość reakcji,

stanowią narzędzia pozwalające na dokonywanie wymiernych porównań kinetyki procesu wymiany anionowej na adsorbencie proszkowym odnoszących się do:

- oczyszczania wód pochodzących z różnych źródeł,
- wykorzystania różnych modeli adsorbentów magnetycznych,
- stosowania różnych dawek (zawartości) adsorbentu,
- stosowania różnych dawek równoważnych adsorbentu,

- oceny wpływu zróżnicowanych właściwości wody surowej (np. pH, temperatura itp.),
- i innych.



Rys. 7.18. Wpływ dawki żywicy na wartość stałej czasowej ( $\tau$ ) oraz maksymalną szybkość usuwania substratu  $(-dC_e/dt)_{p,max}$  (na podstawie [140])

Mogą też służyć jako pomoc przy doborze parametrów procesu związanych z jego eksploatacją. Przykład takiego porównania zawarto w tabeli 7.1. Dopasowanie krzywej kinetycznej do danych doświadczalnych jest oceniane przez parametry statystyki związane z aproksymacją danych (np. współczynniki korelacji ( $r$ ) i determinacji ( $r^2$ ); funkcjonal „chi-kwadrat” ( $\chi^2$ ) oraz jego wartość zredukowana (red.  $\chi^2$ ) i inne). W każdej aproksymacji szczególne znaczenie mają punkty początkowe oraz końcowe krzywej. Charakter krzywej kinetycznej (7.49) powoduje, że jej przebieg w zakresie dużych wartości czasu kontaktu jest wyznaczony przez kilka punktów pomiarowych zmierzających do asymptoty i przez to wartość parametru  $C_\infty$  jest dobrze „wyważona” między danymi doświadczalnymi. Większe prawdopodobieństwo braku zgodności z danymi pomiarowymi dotyczy punktu początkowego krzywej ( $t_p = 0$ ), którego dopasowanie do danych doświadczalnych może być weryfikowane za pomocą równania bilansowego:

$$C_{0p} \approx C_0 = C_u + C_\infty \quad (7.61)$$

w którym  $C_{0p}$  jest wartością pomierzoną, a pozostałe wskaźniki ( $C_0$ ;  $C_u$ ;  $C_\infty$ ) pochodzą z aproksymacji (tabela 7.1). Dla zwiększenia precyzji wyznaczania matematycznej postaci krzywej kinetycznej warto wykonać kilka pomiarów stężenia  $C_{0p}$  i umieścić je wszystkie wśród danych wykorzystywanych do aproksymacji.

Za podstawę opisu kinetyki mogą być brane różne wskaźniki zawartości substratu (RWO, absorbancja w nadfiolecie, barwa, gramorównoważnikowe zawartości określo-



nych anionowych substancji chemicznych, itd.). Dzięki temu, na przykład poprzez modelowanie kinetyki usuwania RWO oraz zmniejszenia absorbancji w 254 nm, możliwa jest także matematyczna charakterystyka zmienności parametru absorbancji właściwej [145]:

$$[\text{SUVA}]_e = \frac{[\text{UV}]_e}{[\text{RWO}]_0} = \frac{[\text{UV}]_\infty + [\text{UV}]_u \cdot e^{-t_p / \tau_{\text{UV}}}}{[\text{RWO}]_\infty + [\text{RWO}]_u \cdot e^{-t_p / \tau_{\text{RWO}}}} \quad (7.62)$$

kóra pozwala na uzupełnienie opisu kinetyki o aspekt charakterystyki jakościowej.

Tabela 7.1. Porównanie parametrów kinetyki w teście naczyniowym ze zmienną dawką żywicy wraz z podstawowymi informacjami statystycznymi dotyczącymi aproksymacji danych doświadczalnych (dane źródłowe na podstawie [146])

Wskaźnik, jednostka	Dawka żywicy [cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup> ]						
	2	5	10	15	20	30	40
Absorbancja w nadfiolecie – wartość pomierzona [UV <sub>254</sub> ] <sub>0</sub> = 41,95 m <sup>-1</sup>							
C <sub>0</sub> [m <sup>-1</sup> ]	40,49	39,51	39,88	40,50	41,22	41,60	41,69
C <sub>∞</sub> [m <sup>-1</sup> ]	16,96	8,80	3,69	2,57	1,93	0,93	0,75
C <sub>u</sub> [m <sup>-1</sup> ]	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> [min <sup>-1</sup> ]	0,07	0,14	0,24	0,32	0,43	0,65	0,87
-(dC <sub>e</sub> /dt <sub>p</sub> ) <sub>max</sub> [m <sup>-1</sup> /min]	1,57	4,21	8,64	12,08	16,94	26,41	35,60
Rozpuszczony węgiel organiczny – wartość pomierzona [RWO] <sub>0</sub> = 7,62 gC/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	0,9959	0,99722
r <sup>2</sup>	0,98417	0,98241	0,98712	0,98848	0,99674	0,99182	0,99445
k <sub>1</sub> [min <sup>-1</sup> ]	0,07	0,17	0,28	0,44	0,62	0,83	1,22
-(dC <sub>e</sub> /dt <sub>p</sub> ) <sub>max</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 <sub>p</sub> (C <sub>min</sub> ) [min]	0	60	60	60	60	60	60
C <sub>max</sub> [m <sup>3</sup> /gC·m]	5,72	5,66	5,48	6,00	6,28	5,89	6,47
t <sub>p</sub> (C <sub>max</sub> ) [min]	60	5,66	2,26	3,02	2,26	1,13	1,13

Informacje generowane w oparciu o analizę krzywych kinetycznych mają małe szanse na wykorzystanie w bieżącej eksploatacji. Pozyskanie tych informacji wymaga czasu oraz wykonania doświadczeń prowadzonych poza reaktorem (dane te nie pochodzą z pracy reaktora), a ich powiązania z nastawami procesowymi są odległe. Mają one bardziej strategiczne znaczenie, ponieważ pozwalają optymalizować warianty technologiczne na etapie przedprojektowym oraz wprowadzać poważniejsze korekty prowadzenia procesu na etapie eksploatacji. Ich wartością jest to, że generują informacje niedostępne poprzez obserwacje pracy reaktora, a zatem uzupełniają zasób danych pochodzących z eksploatacji procesu. Stanowią ponadto dobre narzędzie porównawcze.

Przedstawione tu analizy są najprostszym możliwym ujęciem kinetyki procesu, ponieważ opierają się wyłącznie na obrazie krzywej kinetycznej i jej opisie. Charakterystyka procesu odwołująca się do jego kinetyki może mieć swoje rozwinięcie w postaci pogłębionej interpretacji danych kinetycznych. Przykłady takich analiz przedstawiono w podrozdziałach 7.9.2–7.9.4.

### 7.9.2. Dawka skuteczna

Jednym z aspektów analizy krzywej kinetycznej jest wyznaczanie wartości tzw. dawki skutecznej. Pojęcie to zaproponowano w autorskiej pracy [140]. Analizując przebiegi krzywych kinetycznych pokazane na rysunku 7.18 można zauważyć, że po przekroczeniu pewnej granicznej wartości dawki (w tym wypadku  $D_z \geq D_{z2}$ ), stabilizacji ulega wartość pozostałego stężenia substratu charakteryzowanego przez parametr  $C_\infty$ . Ta obserwacja pozwala na sformułowanie definicji dawki skutecznej jako najmniejszej wartości dawki, której zwiększenie nie powoduje zmniejszenia wartości wskaźnika  $C_\infty$  krzywej kinetycznej.

Proces prowadzony w warunkach dawki skutecznej wykorzystuje pełnię swojej wydajności. Nie oznacza to jednak, że dalsze zwiększanie dawki nie wywołuje skutków. Efektem przekroczenia dawki skutecznej jest dalszy wzrost szybkości usuwania substratu, czego potwierdzeniem są nachylenia stycznych do krzywych kinetycznych pokazanych na rysunku 7.18.

Znajomość wartości dawki skutecznej nie jest niezbędna w bieżącej eksploatacji procesu. Istniejące rozwiązania konstrukcyjne reaktorów (rozdział 6) nie umożliwiają pełnego wykorzystania pojemności adsorbentu, przy zachowaniu racjonalności ekonomicznej jego stosowania. Dlatego realnie stosowane wartości dawki równoważnej (ERD) istotnie odbiegają od wyznaczonych doświadczalnie wartości dawki skutecznej. Zestawienie wykorzystywanej wartości ERD oraz dawki skutecznej wyznaczonej dla tego samego źródła wody pozwala jednak na oszacowanie, jaka część potencjalnej skuteczności procesu jest realnie wykorzystywana. Służy temu porównanie wartości parametrów krzywej kinetycznej ( $C_\infty$ ;  $C_u$ ) uzyskiwanych w warunkach dawki skutecznej oraz stosowanej w praktyce dawki równoważnej.

Niepełne wykorzystanie potencjału separacyjnego metody nie może być oceniane jednoznacznie negatywnie. Istnieje sprzeczność między oczekiwaniem wykorzystania pojemności adsorbentu a zachowaniem jego zdolności regulacyjnych oraz adaptacyjnych wobec zmiennego składu wody lub zmieniających się wymagań. Możliwości te są bowiem stopniowo ograniczane wraz z topniejącą rezerwą pojemności.

Dawka skuteczna jednoznacznie definiuje warunki eksperymentu pozwalające na wyznaczenie frakcji RWO usuwanej w procesie wymiany anionowej na adsorbencie proszkowym. Karpińska i wsp. [101] określili w ten sposób wartość tej frakcji dla wody rzeki Duoro na wysokości Porto, w granicach około 60÷90%, przy czym większe wartości dotyczyły stanu wody o ogólnie większym zanieczyszczeniu oraz większej zawartości RWO. Mołczan i Biłyk [134], analizując kinetykę usuwania RWO z wody pochodzącej z ujęć związanych z obszarem zasilania o charakterze torfowiskowym, uzyskali wartości usuwanej frakcji RWO przekraczające 90% RWO wody surowej. W ramach innych badań współautorskich [138] przez trzy miesiące wykonywano testy kinetyczne, obserwując m.in. wpływ zmian jakości wody powierzchniowej ujmowanej na potrzeby zaopatrzenia ludności Wrocławia na wartość frakcji usuwanej RWO, która mieściła się w granicach około 55÷70% RWO wody surowej. Ten aspekt interpretacji parametrów krzywej kinetycznej znajduje również zastosowanie w porównywaniu zdolności usuwania substancji organicznych z różnych źródeł wody. Każde takie porównanie wymaga pewnej standaryzacji. Dawka skuteczna jest takim standardem, ponieważ jej użycie pozwala na osiągnięcie granicy zdolności separacyjnych. Wynikiem porównania jest wówczas nie tylko ilość lub udział procentowy usuwanego substratu, ale także sama wartość dawki skutecznej. Ta sama ilość usuwanego substratu przy mniejszej wartości dawki skutecznej oznacza większą wartość adsorpcji.

### 7.9.3. „Zastępowalność” dawki żywicy i czasu kontaktu

Istnieje ścisły związek skuteczności usuwania substratów procesu z wartościami dawki żywicy oraz czasu kontaktu. Związek ten jest badany za pomocą naczyniowego testu kinetycznego. Przebiegi krzywych kinetycznych usuwania RWO w kontakcie z magnetyczną żywicą proszkową pokazują, że pozostała zawartość RWO maleje wraz z rosnącymi wartościami dawki i czasu kontaktu (rys. 7.16). Ten sam efekt skuteczności usuwania składników organicznych można uzyskać albo poprzez odpowiednie dopasowanie czasu kontaktu do stałej dawki lub przez działanie odwrotne (rys. 7.19). Stąd logicznym wydawało się powiązanie skuteczności procesu z iloczynem tych dwóch parametrów [144]:

$$S = f(D_z \cdot t_p) \quad (7.63)$$

gdzie:

$S$  – skuteczność usuwania zanieczyszczeń, %,

$D_z$  – dawka żywicy (zawartość żywicy w reaktorze),  $\text{m}^3/\text{m}^3$  ( $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ ),

$t_p$  – czas przetrzymania oczyszczanej wody w komorze reakcji (czas kontaktu wody z adsorbentem), h (min),

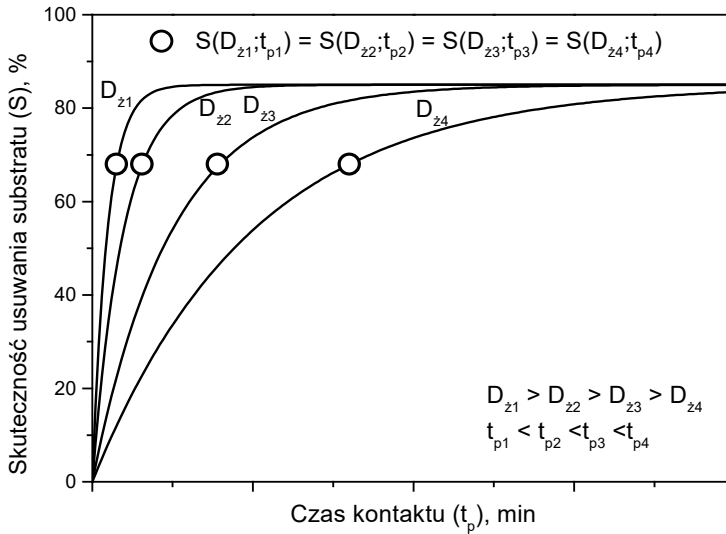
przy czym skuteczność ( $S$ ) definiowana jest jako:

$$S = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100, \% \quad (7.64)$$

gdzie:

$C_0$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie surowej,  $\text{g}/\text{m}^3$ ,

$C_e$  – zawartość usuwanego składnika w wodzie oczyszczonej,  $\text{g}/\text{m}^3$ .



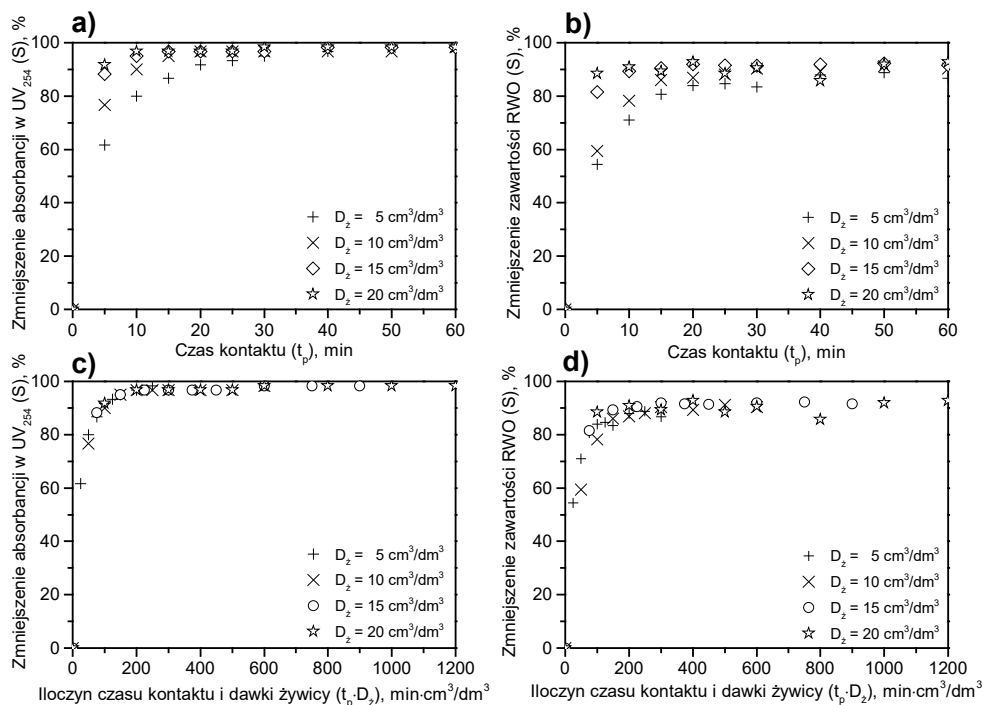
Rys. 7.19. Graficzna ilustracja możliwości uzyskiwania równych skuteczności usuwania substratu poprzez manipulacje dawką żywicy oraz czasem kontaktu (pokazano symulowane przebiegi krzywych kinetycznych)

Punkty doświadczalne tworzące krzywe kinetyczne skuteczności przedstawione w układzie współrzędnych równania (7.63) pokazują bardzo zbliżone przebiegi, w znacznej mierze niezależne od poszczególnych wartości dawek i czasów kontaktu (rys. 7.20c i d). Te same dane przedstawione w układzie współrzędnych ( $S = f(t_p)$ ) ukazują zróżnicowane przebiegi krzywych w zależności od zastosowanej dawki adsorbentu (rys. 7.20a i b). Oznacza to, że skuteczności oczyszczania wody w procesie wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym, a przynajmniej w warunkach jego testu kinetycznego, będą zbliżone [144]:

$$S(D_{z1}; t_{p1}) \approx S(D_{z2}; t_{p2}) \quad (7.65)$$

jeśli:

$$D_{z1} \cdot t_{p1} = D_{z2} \cdot t_{p2} \quad (7.66)$$



Rys. 7.20. Wyniki testu kinetycznego procesu magnetycznej wymiany anionowej, jako zależności skuteczności usuwania (zmniejszenia wartości wskaźników zanieczyszczenia wody: absorpcji w UV<sub>254</sub> oraz RWO) od dawki żywicy i czasu kontaktu (a–b) oraz iloczynu czasu kontaktu (min) i dawki żywicy (cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) (c–d) (na podstawie danych doświadczalnych z pracy [144])

Układ równań (7.65) oraz (7.66) opisuje kryterium równoważności prowadzenia procesu w odniesieniu do zawartości żywicy oraz wartości czasu kontaktu. Ma ono co prawda charakter empiryczny i przybliżony (krzywe kinetyczne  $S = f(D_z \cdot t_p)$  z różnych serii pomiarowych dla tej samej wody nie pokrywają się idealnie (rys. 7.20c i d)), a mimo to praktyczne znaczenie tej zależności jest trudne do przecenienia. Szybkość reakcji jest istotnym wyróżnikiem procesu wymiany anionowej na adsorbentach proszkowych, co zostało wielokrotnie potwierdzone w zestawieniu z wykorzystaniem żywic konwencjonalnych [38, 73, 87]. Jeśli w wypadku konwencjonalnych żywic anionowymiennych o większych ziarnach czas ustalania równowagi adsorpcyjnej mierzony jest w godzinach lub dobach, to w wypadku magnetycznej żywicy proszko-

wej są to minuty lub dziesiątki minut [19]. Możliwość stymulowania szybkości reakcji za pomocą dawki żywicy pozwoliła na stworzenie systemu procesowego typu HR (rys. 6.1), który w przeciwieństwie do mniej wydajnego układu DS (rys. 6.2), charakteryzuje się dużymi wartościami dawki żywicy przy małych wartościach czasu kontaktu [219]. Zgodnie z danymi pokazanymi na wykresach (rys. 7.20) reaktory obu systemów mogą pracować przy zbliżonych skutecznościach usuwania substancji organicznych z wody, a zakresy ich zdolności separacyjnych wobec RWO pokrywają się całkowicie.

Opracowanie systemu reaktora jednostopniowego, o dużej koncentracji adsorbentu jest, jak dotychczas, najpoważniejszą konsekwencją doświadczalnego wykazania prawdziwości układu równań (7.65) i (7.66). Zależności te pokazały, że relatywnie duży czas kontaktu i mała zawartość żywicy mogą być zastąpione przez połączenie małego czasu kontaktu z proporcjonalnie zwiększoną koncentracją adsorbentu. Dzięki temu zmniejszono wymaganą objętość reaktora, przy niezmienionym ruchu żywicy oraz jej zawartości w całym układzie oczyszczania. Realnie wsad żywicy (ilość żywicy potrzebna do napełnienia wszystkich urządzeń związanych z prowadzeniem procesu) może być nawet mniejszy, ponieważ system reaktora HR chociaż ma część sedymentacyjną, to nie wymaga obiegu żywicy przez osadnik, co w układzie DS wiąże pewną część adsorbentu poza reaktorem.

Powiązanie skuteczności procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym z iloczynem dawki żywicy i czasu kontaktu stanowi oczywisty wniosek z analizy przebiegu krzywych kinetycznych. Jednak należy mieć także na uwadze, że wyrażenie to poprzez związek z wiekiem żywicy pozostaje w relacji z kluczowymi parametrami wtórnymi procesu, ponieważ w myśl równań (7.39) oraz (7.42):

$$t_p \cdot D_z = \frac{t_{pz}}{BV} \quad (7.67)$$

$$t_p \cdot D_z = t_{pz} \cdot ERD \quad (7.68)$$

Równania te ilustrują związki między parametrami procesu odpowiadającymi za jego skuteczność. Poza wyrażeniem  $(t_p \cdot D_z)$ , również wartość dawki równoważnej, a tym samym odwrotność krotności wymiany, są wprost proporcjonalne do skuteczności procesu, co zostało potwierdzone zarówno na gruncie teoretycznym, jak i w praktyce. W wypadku wieku żywicy  $(t_{pz})$  należałoby wskazać na relację odwrotną, ponieważ mały wiek oznacza częstą regenerację, a więc większą skuteczność adsorbentu. Rola jaką odgrywają wartości wieku żywicy w kontekście skuteczności procesu oraz relacji z pozostałymi parametrami równań (7.67) i (7.68) wymaga jeszcze weryfikacji doświadczalnej. Pewne jest, że rola ta jest o tyle ograniczona, że wiek żywicy nie może przyjmować dowolnych wartości, lecz tylko takie, które wynikają z wartości pozostałych parametrów tych równań. Ilustruje to rysunek 7.14.

### 7.9.4. Zakres stosowalności

Usuwanie substratów procesu magnetycznej wymiany anionowej, w szczególności zawartych w oczyszczanej wodzie substancji organicznych, stanowi cel jego stosowania. W każdym wypadku działanie to wiąże się formułowaniem oczekiwanych wartości dotyczących stężenia końcowego lub też skuteczności usuwania. Stąd parametry procesu dobierane są w taki sposób, aby zapewnić spełnienie tych oczekiwań. Jednak realizacja wymogów skuteczności nie może pozostawać w sprzeczności z szeroko rozumianą racjonalnością stosowania metody, obejmującą zarówno aspekt efektywnego wykorzystania możliwości procesu, jak i kwestie ekonomiki. Próbę wyważenia racji związanych z potrzebą skutecznego usuwania substratów procesu oraz efektywnego wykorzystania jego możliwości stanowi koncepcja zakresu stosowalności.

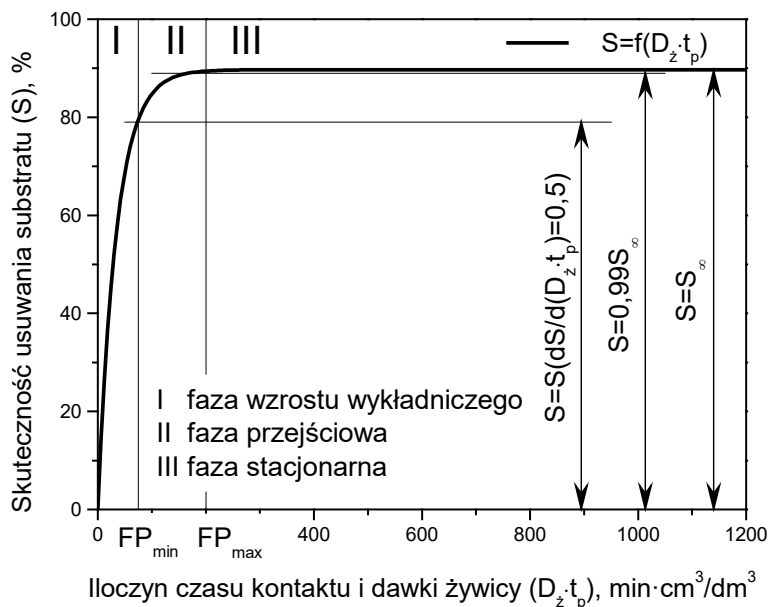
Pojęcie „zakresu stosowalności” sformułowano w autorskiej pracy [144] w celu określenia ram racjonalności technologicznej procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych. Odnosi się ono wprost do wcześniej wskazanych parametrów dawki żywicy i czasu kontaktu, a pośrednio nawiązuje także do krotności wymiany oraz dawki równoważnej. Boyer [19], który wraz z Singerem [21] sformułował pojęcie dawki równoważnej, dostrzegł również relacje czasu kontaktu i dawki żywicy ze skutecznością usuwania substratów procesu. Comstok i Boyer [35] zwrócili szczególną uwagę na te zależności przy okazji porównywania wyników testów jednokrotnego i wielokrotnego. Przy identycznej wartości dawki równoważnej w teście wielokrotnym uzyskali wyraźnie lepszą skuteczność usuwania siarczianów(VI) oraz RWO niż w teście jednokrotnym. Tym samym okazało się, że parametr dawki równoważnej, w oderwaniu od wartości czasu kontaktu, nie definiuje wystarczająco warunków procesowych odpowiedzialnych za skuteczność usuwania zanieczyszczeń.

Analizując przebieg krzywej kinetycznej w formie  $S = f(D_z \cdot t_p)$  wydzielono w niej trzy fazy (rys. 7.21) [114]:

- wzrostu wykładniczego (I), w której wraz z małymi zmianami wartości iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu obserwuje się duże zmiany skuteczności procesu,
- przejściową (II), w której następuje płynne przejście od tendencji typowych dla fazy wzrostu wykładniczego do tendencji typowych dla fazy stacjonarnej,
- stacjonarną (III), w której skuteczność wiązania zanieczyszczeń jest stała i nie zależy od zmieniających się wartości iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu (w fazie stacjonarnej skuteczność usuwania substratu osiąga największą wartość).

Zdefiniowanie faz krzywej kinetycznej może mieć znaczenie praktyczne. Można bowiem pokusić się o wyznaczenie takich jej odcinków, których parametry zapewnią racjonalność technologiczną procesu. Mołczan i Karpińska [135] zasugerowali, że zarówno wartość dawki żywicy, jak i czasu kontaktu, a w szczególności iloczyn tych

parametrów, opisują pośrednio nakłady konieczne do uzyskania określonej skuteczności usuwania zanieczyszczeń organicznych w procesie magnetycznej wymiany anionowej. W tym ujęciu dawka nawiązuje raczej do grupy kosztów eksploatacyjnych, a czas kontaktu do nakładów związanych z inwestycją.



Rys. 7.21. Analiza przebiegu krzywej kinetycznej z graficzną prezentacją warunków określających granice fazy przejściowej: dolną ( $FP_{min}$ ) i górną ( $FP_{max}$ ) (opracowano na podstawie [135])

Drogą eliminacji można przyjąć, że zarówno praca w obszarze fazy wzrostu wykładniczego, jak i głębokiej fazy stacjonarnej nie jest zasadna, a największe zainteresowanie należy zwrócić ku fazie przejściowej. W zakresie fazy wzrostu wykładniczego stosunkowo małym kosztem można doprowadzić do istotnego zwiększenia skuteczności. Dlatego z tej możliwości warto korzystać, a to przesunąć punkt pracy w kierunku fazy przejściowej. W zakresie fazy stacjonarnej skuteczność pozostaje względnie stała, dlatego zwiększanie dawki i/lub czasu kontaktu nie jest zasadne. Działając w zakresie „krzywej wzrostu” proces zachowuje zdolności regulacyjne oraz adaptacyjne wobec zmiennego składu wody lub zmieniających się wymagań. W zakresie warunków fazy stacjonarnej zdolności te są niedostępne lub przynajmniej istotnie ograniczone. Z technologicznego punktu widzenia korzystna jest praca układu oczyszczania przy minimalnych wartościach iloczynu dawki żywicy i czasu kontaktu, zapewniających jak największą skuteczność procesu. Taki stan odpowiada granicy strefy przejściowej oraz stacjonarnej.



Istotne jest zatem określenie granic fazy przejściowej. Analizując dane z sześciu serii testów kinetycznych wykonanych dla różnych wód zaproponowano umowne (matematyczne) kryteria wyznaczania górnej ( $FP_{\max}$ ) i dolnej ( $FP_{\min}$ ) granicy fazy przejściowej (7.21) [135]:

- $FP_{\max}$  odpowiada wartości  $x = D_z \cdot t_p$ , przy której skuteczność procesu osiąga 99% wartości swoich możliwości potencjalnych, tzn.  $S = 0,99 \cdot S_{\infty}$ ,
- $FP_{\min}$  odpowiada wartości  $x = D_z \cdot t_p$ , przy której szybkość przyrostu skuteczności usuwania substratu (np. RWO), opisana pierwszą pochodną krzywej kinetycznej  $dS/dx$ , maleje do wartości 0,5, co oznacza, że skuteczność usuwania substratu rośnie wówczas dwukrotnie wolniej niż iloczyn dawki żywy i czasu kontaktu ( $x = D_z \cdot t_p$ ).

Przyjęte granice mają charakter umowny, a ich źródłem jest analiza wyników wielu testów kinetycznych. Analizy te wskazywały, że najlepszym kryterium rozdziału faz przejściowej i stacjonarnej jest posłużenie się wartością ułamka potencjalnej skuteczności procesu, przy czym przebiegi wielu krzywych dowiodły, że powinna to być wartość bliska potencjalnej skuteczności ( $S_{\infty}$ ). Analogiczne kryterium nie znajdowało zastosowania w rozdzieleniu faz przejściowej oraz wzrostu wykładniczego. Tak jak faza stacjonarna opisana jest przez wartości skuteczności, tak faza wzrostu wykładniczego opisywana jest przez szybkość reakcji usuwania substratu, która w układzie współrzędnych ( $S = f(x = D_z \cdot t_p)$ ) znajduje wyraz w wartościach pierwszej pochodnej ( $dS/dx$ ). Pierwsza pochodna osiąga wartość maksymalną w punkcie (0; 0). Następnie jej wartości maleją, co znajduje graficzny wyraz w zmieniającym się nachyleniu stycznej do krzywej kinetycznej. Szybszy wzrost wartości rzędnych niż wartości odciętych jest typowy dla fazy wzrostu wykładniczego. Gdy relacje ulegają odwróceniu mamy do czynienia z rozpoczęciem fazy przejściowej. W fazie stacjonarnej pochodna ( $dS/dx$ ) przyjmuje wartości bliskie zeru.

Zakres fazy przejściowej, obejmujący wartości par wskaźników ( $D_z; t_p$ ) odpowiadające przedziałowi zakreśloneemu przez ramy wartości wskaźników  $FP_{\min}$  i  $FP_{\max}$  można uznać za obszar decyzyjny w odniesieniu do kinetyki procesu. Matematycznym wyrazem tego obszaru jest równanie [144]:

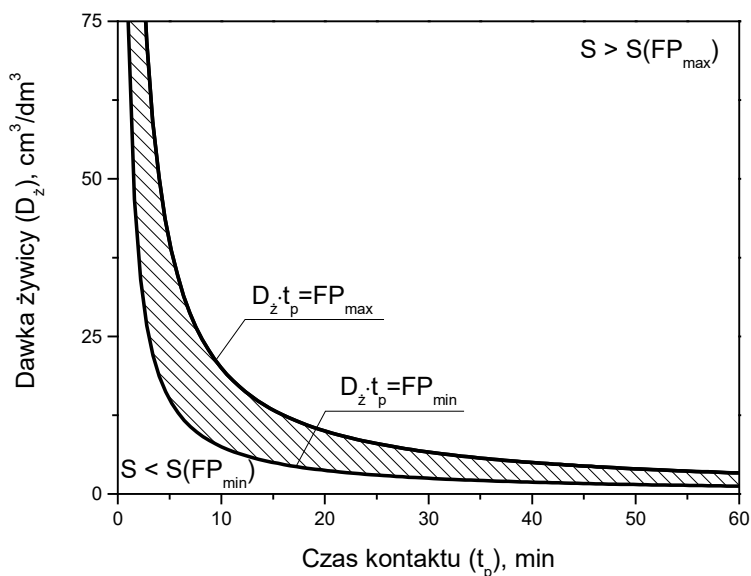
$$D_z \cdot t_p = FP_{\min} \div FP_{\max} \quad (7.69)$$

co można też przedstawić graficznie (rys. 7.22). Pole ograniczone krzywymi ( $D_z \cdot t_p = FP_{\min}$ ) oraz ( $D_z \cdot t_p = FP_{\max}$ ) wyznacza zakres stosowalności metody odniesiony do parametrów kinetyki.

Wykorzystanie danych charakteryzujących zakres stosowalności, tak jak cały obszar kinetyki procesu, znajduje większe zastosowanie na etapie planowania wdrożenia metody niż w czasie jej eksploatacji. Ponieważ wartości opisujące zakres stosowalności są zmienne i zależą nie tylko od źródła wody surowej, ale również od sezonowych zmian w jej charakterystyce [135] oraz miejsca w układzie technologicznym [137], to

wiarygodne wnioski mogą być formułowane tylko przy wykorzystaniu wyników wielu powtórzeń testu kinetycznego. Spośród informacji generowanych przez analizę zakresu stosowalności na uwagę zasługują:

- wyznaczenie potencjalnej (maksymalnej) skuteczności procesu ( $S_\infty$ ), co możliwe jest również w innych postępowaniach,
- wyznaczenie maksymalnej szybkości przyrostu skuteczności usuwania substratu  $((dS/dx)_{\max})$ ,
- określenie granic fazy przejściowej ( $FP_{\min}$ ;  $FP_{\max}$ ).



Rys. 7.22. Graficzna prezentacja zakresu stosowalności w odniesieniu do parametrów krzywej kinetycznej: czasu kontaktu i dawki żywicy (opracowano na podstawie [135])

Informacje odnoszące się do skuteczności oraz szybkości jej przyrostu wskazują na podatność zawartych w wodzie substratów organicznych na ich usuwanie w procesie wymiany anionowej. Im wartości tych wskaźników są większe, tym większa jest wspomniana podatność. Za okoliczność szczególnie sprzyjającą wykorzystaniu metody należy uznać dużą wartość skuteczności uzyskiwaną w punkcie  $FP_{\min}$  [135]. Wartości wskaźników  $FP_{\min}$  i  $FP_{\max}$  odnoszą się w większym stopniu do możliwych do zastosowania, sprzężonych ze sobą, wartości dawki adsorbentu oraz czasu kontaktu.

Powyższa analiza jest oparta na wynikach porcjowego testu kinetycznego z wykorzystaniem świeżej żywicy, które nie mają bezpośredniego odniesienia do parametrów

pracy układu przepływowego. Może być ona wykorzystana w praktyce, o ile dawka żywicy świeżej zostanie zastąpiona przez dawkę równoważną. Innymi słowy, chcąc nadać praktyczny sens wywiedzionym z tej analizy wartościom dawki adsorbentu ( $D_z$ ) należy patrzeć na nie jak na wartości dawki równoważnej (ERD).

Opisana koncepcja powstała na bazie danych uzyskanych dla warunków procesowych typowych dla układu dwustopniowego. Nie została natomiast zweryfikowana dla typowych parametrów reaktora jednostopniowego. Taka weryfikacja nie jest możliwa do przeprowadzenia w testach naczyniowych, wymaga budowy reaktora. Za pośrednią weryfikację koncepcji można uznać wielokrotnie uzyskiwane w reaktorach jednostopniowych duże skuteczności usuwania zanieczyszczeń, w warunkach dużej dawki i małego czasu kontaktu. Takie warunki są, w myśl idei „zastępowalności” dawki żywicy i czasu kontaktu, rozwiniętej w koncepcji zakresu stosowności, równoważne parametrom odpowiednio mniejszej dawki oraz większego czasu kontaktu w układach dwustopniowych.

Określenie reguł równoważności parametrów procesowych dawki żywicy i czasu kontaktu jest wygodnym narzędziem przydatnym w niektórych epizodach eksploatacyjnych. Zmiany strumienia objętości wody, a w konsekwencji również czasu kontaktu, mogą być w prosty sposób równoważone stosownym korygowaniem dawki żywicy (dawki równoważnej). Mając na uwadze, że dawka równoważna zależy od zawartości żywicy w reaktorze oraz jej obciążenia (pośrednio wyrażonego parametrem  $BV$ ) to suma tych współzależności tworzy prosty i czytelny model podstaw procesu.

W tym miejscu warto też zauważyć, że w wielu wypadkach ekonomika procesu wymusza eksploatację reaktorów poza zakresem wskazanym w prezentowanej analizie, przez co proces nie wykorzystuje swojego potencjału w możliwym stopniu.

Analiza oparta na zakresie stosowności pokazuje też, że poza reaktorami typu DS (mała dawka adsorbentu – duży czas kontaktu) oraz HR (duża dawka adsorbentu – mały czas kontaktu) istnieje wiele stanów pośrednich, które znajdują się w zakresie stosowności, ale jak dotychczas nie zostały technologicznie zagospodarowane. Oba systemy reaktorowe cechują też odmienne możliwości regulacyjne w zakresie kinetyki procesu. Układy dwustopniowe umożliwiają operowanie zarówno zawartością żywicy w komorze reakcji, jak i wartością dawki równoważnej. W reaktorach jednostopniowych zawartość adsorbentu jest przeważnie doprowadzona do maksimum, stąd znaczenie operacyjne ma już tylko wartość dawki równoważnej. W obu wypadkach realne możliwości regulacyjne w zakresie czasu kontaktu pozostają w dyspozycji przede wszystkim na etapie projektowania.

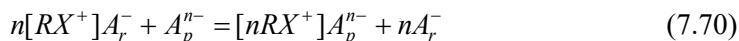
Jak już wspomniano, parametry krzywej kinetycznej znajdują lepsze zastosowanie w badaniach porównawczych oraz na etapie planowania wykorzystania procesu niż podczas jego eksploatacji. Jednak ich użycie do wspomaganie pracy reaktora nie jest niemożliwe. Prace nad powiązaniem parametrów krzywej kinetycznej z działaniem reaktora zostały dopiero rozpoczęte. Ich postęp wymaga stworzenia odpowiednio ukierunkowanych procedur doświadczalnych, z jednoczesnym wykorzystaniem testów

naczyniowych i badań w układzie przepływowym. Potrzeba rozwijania takiego spojrzenia na proces wynika również stąd, że o ile jego kontrola prowadzona od strony równowag adsorpcji, czyli statyki procesu, jest dobrze rozwinięta i nieźle opanowana na poziomie eksploatacji, to wykorzystanie w tym celu zależności kinetycznych nie zostało jak dotychczas docenione i stanowi obszar możliwych eksploracji badawczych.

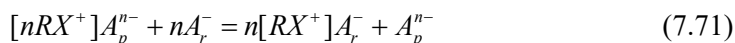
## 7.10. Regeneracja

Żywice jonowymienne są eksploatowane w naprzemiennych fazach wyczerpywania pojemności jonowymiennej w kontakcie z przetwarzanym medium oraz jej odtwarzania w regeneracji. Ilustrują to ogólne równania wymiany jonów, które w wypadku anionitów, zbudowanych ze szkieletu ( $R$ ) i grupy funkcyjnej ( $X^+$ ), można zapisać w postaci formuł opisujących:

- wymianę anionów roztworu, tzw. przeciwjonów ( $A_p^{n-}$ ) na jony ruchliwe jonitu, tzw. współjony ( $A_r^-$ ) w trakcie fazy pracy [39]:



- wymianę usuniętych przeciwjonów ( $A_p^{n-}$ ) na jony ruchliwe ( $A_r^-$ ) w trakcie fazy regeneracji [39]:



Cykliczność pracy jonitów jest immanentnie związana z naturą procesu wymiany jonowej i w wypadku większości materiałów jonowymiennych oznacza również cykliczność pracy reaktora. Zastosowanie proszkowej żywicy magnetycznej rozproszonej w przestrzeni reaktora, i poprzez to zdolnej do transportu hydraulicznego, umożliwia wyprowadzenie procesu regeneracji poza reaktor. Dzięki temu reaktor może pracować w trybie ciągłym. Nie zmienia to jednak cykliczności pracy samej żywicy, która w dalszym ciągu przechodzi przez naprzemiennie cykle wiązania przeciwjonów oraz regeneracji.

Sama regeneracja również obejmuje kilka faz, na które składają się:

- spulchnianie, które w wypadku złożów jonowymiennych spełnia analogiczne funkcje jak płukanie dowolnego złoża ziarnowego – usuwa większe zanieczyszczenia i rozluźnia ułożenie ziaren, dzięki czemu środek regenerujący uzyskuje lepszy dostęp do centrów aktywnych jonitu, a regeneracja jest skuteczniejsza,
- regeneracja właściwa, podczas której następuje przywracanie pierwotnej zdolności jonowymiennej jonitu, poprzez powtórne przyłączenie współjonów do grup funkcyjnych, w miejsce wypartych przeciwjonów,

- płukanie, które ma na celu usunięcie pozostałości roztworu środka regenerującego przed ponownym użyciem jonitu w fazie pracy.

Wymienione etapy mają odpowiedniki w procedurach regeneracji magnetycznych żywic proszkowych, aczkolwiek ich techniczna realizacja ma własną specyfikę. Ponadto ograniczone są funkcje spulchniania. Jonit pracujący w formie zawiesiny nie gromadzi zanieczyszczeń w porach międzyziarnowych, dlatego nie ma potrzeby ich usuwania. Istnieje natomiast potrzeba rozluźnienia warstwy jonitu przed regeneracją, co jednak można w tym wypadku osiągnąć bez konieczności wykorzystania dodatkowego źródła wody.

Nadrzędnym zadaniem regeneracji jest przywrócenie zdolności jonowymiennej jonitu przy zapewnieniu racjonalnych kosztów, bezpieczeństwa korzystania z żywicy w kontakcie z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi oraz dochowaniu norm ekologicznych. Pogodzenie wymienionych celów w praktyce oznacza dążenie do ograniczenia zużycia środka regenerującego oraz wytwarzania roztworu odpadowego przy jednoczesnym zachowaniu pełnej skuteczności regeneracji. Te dwa przeciwstawne aspekty tworzą pole do optymalizacji procedur. Konieczność optymalizacji regeneracji oznacza, że warunki jej prowadzenia powinny być ustalane indywidualnie dla każdego wdrożenia. Do głównych działań związanych z tworzeniem procedury regeneracji należy zaliczyć:

- wybór środka regenerującego,
- określenie stężenia środka regenerującego,
- określenie koniecznego nadmiaru środka regenerującego,
- określenie proporcji w wykorzystaniu używanego i świeżego środka regenerującego,
- wybór sposobu i określenie czasu trwania spulchniania,
- określenie warunków płukania żywicy (w tym np. źródła wody płuczącej i kryterium zakończenia płukania),
- określenie kolejności, intensywności i czasów trwania poszczególnych faz regeneracji,
- określenie objętości porcji regenerowanego jonitu oraz częstości regeneracji (w powiązaniu z wymaganą skutecznością usuwania zanieczyszczeń z wody),
- wybór metody zagospodarowania/unieszkodliwienia odpadowego roztworu po-regeneracyjnego.

### 7.10.1. Środki regenerujące

Dobór stosowanego w regeneracji żywic anionowymiennych jonu ruchliwego oraz związku chemicznego, który jest jego źródłem, jest uwarunkowany zarówno właściwościami samego jonitu, jak i celem jego stosowania. Najczęściej wybór jest dokonywany pomiędzy jonami  $\text{OH}^-$  a  $\text{Cl}^-$ . Z uwagi na dużą skalę instalacji oczyszczania wody, koszty oraz bezpieczeństwo użytkowania, podstawowym środkiem wykorzy-

stwowanym do regeneracji magnetycznej żywicy anionowymiennej jest chlorek sodu [19]. Jednak w szerokim kontekście optymalizacji procesu brane są pod uwagę zarówno inne źródła jonu chlorkowego ( $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ), jak i inne aniony wymienne ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), których źródłem mogą być odpowiednio:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  lub  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [130]. Badania potwierdziły, że chlorek sodu jest skutecznym (ponadto tanim i dobrze rozpuszczalnym w wodzie) środkiem regenerującym [15, 154, 228], a potencjalna konkurencyjność wykorzystania innych substancji wynika bądź z aspektu ekologicznego ( $\text{HCO}_3^-$ ) bądź z obserwowanego niekiedy podczas długiej eksploatacji żywicy „trwałego” wiązania składników organicznych ( $\text{OH}^-$ ). W tym drugim wypadku w przywracaniu pierwotnej zdolności jonowymiennej pomocne może być wykorzystanie regeneracji za pomocą wodorotlenku sodu, co jednak jest z reguły tylko działaniem przejściowym (nawet jednorazowym), po czym wskazany jest powrót do pierwotnego środka regenerującego. Wodorotlenek sodu może być ponadto wykorzystany jako dodatek (zawartość około 2%) w roztworze  $\text{NaCl}$ , zwiększający rozpuszczalność substancji organicznych w czasie regeneracji [99].

Na szczególną uwagę zasługują próby wykorzystania anionów wodorowęglanowych w charakterze wspólnego obsadzanego w miejscach aktywnych jonitu w fazie regeneracji [85]. Zabieg ten ma na celu zmniejszenie uciążliwości roztworu poregeneracyjnego oraz wprowadzenie do oczyszczanej wody, w miejsce jonów chlorkowych, składnika względnie neutralnego dla zdrowotnej jakości wody i nie stymulującego uciążliwości roztworu poregeneracyjnego, nawet w znaczących zawartościach [91]. Należy mieć też na uwadze, że ilości jonów chlorkowych (a właściwie środka regenerującego), które trafiają do oczyszczanej wody wynikają nie tylko z bilansu wymiany jonów w fazie pracy jonitu, ale również z niepełnego płukania adsorbentu po regeneracji, co jest regułą. Przeciwnie do jonów chlorkowych, wodorowęglany stanowią pożądany składnik ścieków z uwagi na ich znaczenie w procesie nityfikacji [9] oraz buforowanie zmian pH wody. Mają też zdolność przeciwdziałania korozji instalacji wodociągowych [36, 175].

Z wykorzystaniem jonów  $\text{HCO}_3^-$  w regeneracji anionitów wiąże się też możliwość prowadzenia regeneracji przy ograniczonym użyciu soli, poprzez wysycanie dwutlenkiem węgla roztworu regenerującego zawierającego węglan wapnia [80]. Taka koncepcja może się wydawać dość osobliwa, jednak znajduje uzasadnienie w kontekście dążenia do globalnego ograniczania antropogenicznej presji na środowisko. Rokicki i Boyer [172], odwołując się do innych publikacji, zwracają uwagę, że w procesie może być wykorzystany odpadowy dwutlenek węgla [73], którego źródłem może być wytwarzanie energii, silnie uzależnione od dostępu do wody, której oczyszczanie jest z kolei energochłonne [10, 28].

Głównym przedmiotem analiz możliwości wykorzystania alternatywnych środków regenerujących, w tym zawierających jony  $\text{HCO}_3^-$ , w regeneracji magnetycznej żywicy anionowymiennej, nie jest jednak wyłącznie ocena zalet tego rozwiązania związa-

nych z oddziaływaniami zdrowotnymi i środowiskowymi, lecz przede wszystkim selektywność jonitu w formie wodorowęglanowej oraz skuteczność przywracania zdolności jonowymienniej adsorbentu. Na poziomie ogólnej oceny przydatności środków alternatywnych warto przytoczyć pracę, w której Maul i wsp. [124] dokonali wieloaspektowej oceny tych środków do regeneracji żywic kationo- i anionowymiennych (nie było wśród nich proszkowych żywic magnetycznych) stwierdzając m.in., że:

- jony  $\text{Cl}^-$  wykazywały lepszą niż  $\text{HCO}_3^-$  skuteczność regeneracji w odniesieniu do żywic anionowymiennych o szkielecie polistyrenowym,
- jony  $\text{HCO}_3^-$  wykazywały lepszą niż  $\text{Cl}^-$  skuteczność regeneracji w odniesieniu do żywic anionowymiennych o szkielecie poliakrylowym,
- żadnej z badanych substancji nie cechowała jednocześnie największa skuteczność regeneracji i najmniejszy wpływ na środowisko w skali jej cyklu życia,
- średni koszt zakupu poszczególnych środków regenerujących oceniono według szeregu (w nawiasach umieszczono współczynniki różnicujące odniesione do wartości stałego NaCl pochodzenia kopalnego):  $\text{NaCl}(1) < \text{KCl}(3) < \text{NaHCO}_3(13) < \text{KHCO}_3(85-200)$ ,
- zastosowanie alternatywnych wobec NaCl środków regenerujących (zwłaszcza KCl i  $\text{NaHCO}_3$ ) może być korzystne ze względu na ich łatwiejsze unieszkodliwianie.

Powyższe ustalenia odnoszą się do ograniczonej liczby konwencjonalnych żywic jonowymiennych wykorzystywanych w celu usuwania z wody składników mineralnych. Z tego względu w odniesieniu do specyficznego rozwiązania procesu wykorzystującego proszkowe żywice magnetyczne muszą podlegać weryfikacji. Analizując koszty zakupu poszczególnych środków regenerujących można zauważyć, że realną alternatywę dla stosowania formy chlorkowej jonitu może ewentualnie stanowić regeneracja za pomocą  $\text{NaHCO}_3$  lub wykorzystanie dwutlenku węgla.

Według Rokickiego i Boyera [172] zarówno świeża, jak i regenerowana (do 3 cykli regeneracji) żywica obsadzona jonami wodorowęglanowymi (MIEX- $\text{HCO}_3$ ) wykazywała podobną skuteczność usuwania anionów mineralnych i organicznych, jak żywica w formie chlorkowej (MIEX-Cl). Oba świeże adsorbenty wykazywały analityczną selektywność wobec zastosowanych anionów ( $\text{UV}_{254} > \text{RWO} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{HCO}_3^- \approx \text{Cl}^-$ ). W obu wypadkach skuteczność żywicy regenerowanej malała wobec skuteczności świeżego adsorbentu, a zmiana ta była największa przy pierwszej regeneracji. Ci sami autorzy potwierdzili [172], że przedmuchiwanie zawiesiny adsorbentu MIEX-Cl dwutlenkiem węgla prowadzi do zmiany formy anionitu z MIEX-Cl na MIEX- $\text{HCO}_3$ , co może stanowić podstawę do prowadzenia regeneracji bez użycia soli. Zauważyli też, że w przeciwieństwie do innych badanych współjonów, wymiana jonowa z wykorzystaniem formy anionitu MIEX- $\text{HCO}_3$  nie jest w pełni przewidywalna od strony stechiometrycznej, co ma prawdopodob-

nie związek z częściową deprotonacją wodorowęglanów w fazie jonitu i wytworzeniem adsorbentu zawierającego jony ruchliwe, zarówno w postaci jednowartościowych anionów wodorowęglanowych ( $\text{HCO}_3^-$ ), jak i dwuwartościowych anionów węglanowych ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

W przeciwieństwie do badań laboratoryjnych, w skali technicznej adsorbenty jonowymienne regenerowane są nie kilka, lecz kilkaset i więcej razy. Dlatego dane pochodzące z niewielu cykli regeneracji nie są wystarczające do formułowania kluczowych wniosków. Potwierdzenie możliwych różnic dostrzeżono u Walker i Boyera [207], którzy w okresie jednego roku przeprowadzili 21 porównawczych cykli pracy i regeneracji dla adsorbentów MIEX-Cl i MIEX- $\text{HCO}_3$ . Przy większej niż w pracy [172] liczbie powtórzeń regeneracji potwierdzono malejącą skuteczność usuwania jonów organicznych i mineralnych po kolejnych regeneracjach, ale zauważono też, że skuteczność żywicy MIEX- $\text{HCO}_3$  była zauważalnie gorsza (7–18%) niż w wypadku MIEX-Cl. Zauważono też, że w identycznych warunkach mieszania adsorbent MIEX- $\text{HCO}_3$  cechowała silniejsza tendencja aglomeracji i opadania na dno reaktora, gdy żywica MIEX-Cl pozostawała całkowicie rozproszona. Wyjaśnienia szukano w obrazach elektronowej mikroskopii skaningowej. Pokazały one większe urozmaicenie powierzchni ziarna używanej żywicy MIEX- $\text{HCO}_3$  wobec gładkiej struktury regenerowanego oraz świeżego adsorbentu MIEX-Cl. Sugerowano, że obserwowane formy mogą stanowić kryształy węglanu wapnia, co w związku obecnością współjonów żywicy  $\text{HCO}_3^-$  oraz zawartością wapnia w oczyszczanej wodzie jest prawdopodobne. Jest to jednak tylko hipoteza, ponieważ zastosowana technika obrazowania nie pozwalała na wiarygodne rozróżnienie struktur mineralnych, organicznych lub biologicznych.

Badania opisane przez Walker i Boyera [207] prowadzono w obecności bromków w oczyszczanej wodzie. Bromki okazały się jedynym składnikiem wody, który był skuteczniej usuwany za pomocą świeżej żywicy MIEX- $\text{HCO}_3$  (61%) niż MIEX-Cl (53%). W obu wypadkach skuteczność usuwania bromków malała po kolejnych cyklach regeneracji, a forma żywicy MIEX-Cl pokazała ponadto znacząco mniej stabilne usuwanie tego składnika, łącznie z epizodami uwalniania bromków do oczyszczanej wody. Ocena selektywności obu materiałów w stanie świeżym oraz wielokrotnie regenerowanym potwierdziła znaczenie elementu regeneracji w ocenie procesu wymiany jonowej, i to nie tylko w kontekście obserwowanego zróżnicowania skuteczności procesu, ale również w zasadniczej kwestii selektywności materiałów jonowymiennych. Zmiany skuteczności wiązania poszczególnych przeciwjonów były na tyle zróżnicowane, że spowodowały istotne przetasowanie szeregu wymiany: od  $\text{SO}_4^{2-} \approx \text{UV}_{254} > \text{RWO} > \text{Br}^-$  w wypadku świeżego adsorbentu, do  $\text{UV}_{254} > \text{RWO} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Br}^-$  w odniesieniu do żywicy po 21 cyklach regeneracji.

Alternatywne wobec NaCl środki regenerujące mają szansę zastosowania tylko w wypadku uwzględnienia skutków środowiskowych prowadzenia procesu. Poten-



cialnie największe korzyści ekologiczne mogłoby przynieść wykorzystanie formy jonitu MIEX-HCO<sub>3</sub> oraz odpadowego dwutlenku węgla do jego regeneracji. Wówczas niepożądana forma gazowa CO<sub>2</sub> byłaby przekształcana do formy związanej (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>), zawartej w roztworze. Nie ma jednak pewności, jak trwałe byłoby to wiązanie w środowisku. Należałoby także dokonać oceny możliwych negatywnych oddziaływań innych składników gazu odpadowego (prawdopodobnie oczyszczonych spalin [73]) na jakość oczyszczanej wody.

O ile o tematyce regeneracji w procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej można powiedzieć, że jest niewystarczająco do swej roli reprezentowana w literaturze, to problematyka dawki i stężenia środka regenerującego jest w niej niemal nieobecna. Przyjmowana zawartość substancji czynnej w roztworze środka regenerującego bazuje na wcześniejszych doświadczeniach z wykorzystaniem silnie zasadowych żywic jonowymiennych w procesach oczyszczania wody, które sugerują zakres stężenia wynoszący 1–5% w wypadku NaOH oraz 2–10% w wypadku NaCl [81]. W odniesieniu do NaCl praktyka procesu magnetycznej wymiany anionowej odwołuje się raczej do górnych wartości wskazanego zakresu (10–12%) [99]. Dawka środka jest natomiast określana doświadczalnie, często nawet bez uwzględniania jej relacji do roboczej zdolności jonowymiennej (tzw. nadmiar środka regenerującego). Silnie zasadowe żywice typu I cechuje relatywnie duże zapotrzebowanie na czynnik regenerujący [121]. Rokicki i Boyer [172] stwierdzili, że skuteczna regeneracja jest możliwa przy zastosowaniu dziesięciokrotnego stechiometrycznego nadmiaru środka regenerującego, co dodatkowo potwierdzono dla żywicy zawierającej również inne niż chlorkowe jony ruchliwe. Z tej samej reguły korzystano również w innych badaniach [84, 207]. Nie jest wykluczone, że w poszczególnych przypadkach także mniejsze wartości nadmiaru mogą okazać się wystarczająco skuteczne.

Substancje chemiczne wykorzystywane w procesach oczyszczania wody powinny spełniać przypisane im normy jakości, które mają swoje umocowanie zarówno w uwarunkowaniach zdrowotnych, jak i technologicznych. Dotyczy to również środka regenerującego, który z uwagi na kontakt z produktem spożywczym, którym jest woda wodociągowa, musi odpowiadać tym samym wymaganiom, co pozostałe środki chemiczne wykorzystywane w procesach technologicznych oczyszczania wody. Ze względów technologicznych zaleca się kontrolę zawartości niektórych anionów, kationów, substancji organicznych oraz składników nierozpuszczonych zawartych w środku regenerującym [174]. Ograniczenie zawartości anionów (gdy środkiem regenerującym jest NaCl to jest nim głównie SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) oraz substancji organicznych wynika z ich możliwego wpływu na zdolność jonowymienną zregenerowanego adsorbentu. Obecność bromków wiąże się z ryzykiem tworzenia bromianów(V) w procesach utleniania chemicznego, przede wszystkim podczas ozonowania wody [114]. Z kolei kationy wapnia, magnezu i żelaza mogą brać udział w formowaniu krzemionkowych oraz węglanowych form złożeń blokujących powierzchnię ziarna. Z tych samych

względów kontroli powinna podlegać zawartość węglanów i wodorowęglanów, o ile aniony  $\text{HCO}_3^-$  nie pełnią roli współjonu.

### 7.10.2. Procedura regeneracji

Regeneracja jest podstawową potrzebą operacyjną procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych wymagającą prowadzenia według wypracowanej procedury postępowania.

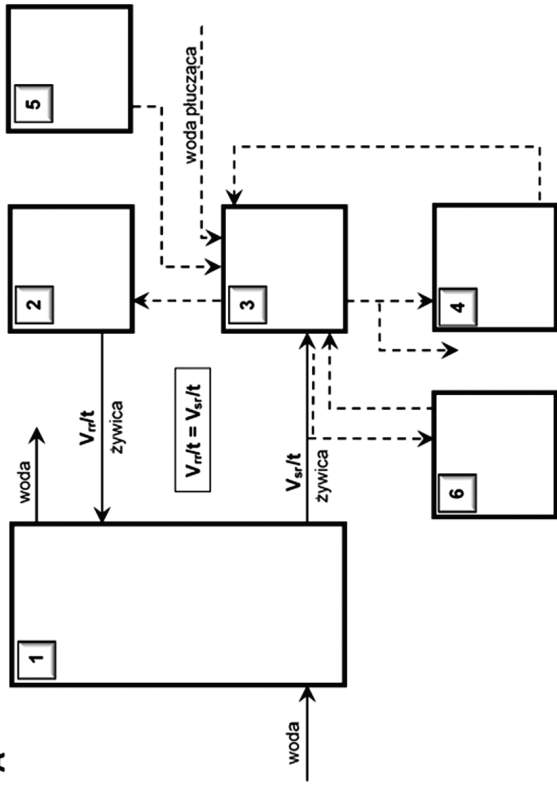
Procedura regeneracji to zespół operacji technologicznych, które prowadzone w określonej sekwencji, przy zadanych czasach trwania i z wymaganą intensywnością zmierzają do optymalnego wykorzystania środka regenerującego, w celu możliwie pełnego przywrócenia zdolności jonowymiennej jonitu. Procedury regeneracji są ściśle związane z praktyką procesu, przez co w przeciwieństwie do doboru środka regenerującego, jego nadmiaru oraz metod unieszkodliwiania stężonego odcieku, nie są tematem chętnie podejmowanym w pracach badawczych. Stąd omówienie procedur oparto przede wszystkim na własnych doświadczeniach z badań pilotowych oraz na wymianie doświadczeń z użytkownikami systemów oczyszczania wody, wykorzystujących proces wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym. Proces regeneracji pozostaje w ścisłym związku z pracą reaktora/reaktorów, w szczególności zaś ze sposobem wymiany żywicy między modułem reaktora a modułem regeneracji (rys. 7.23). Wymiana ta może przebiegać w sposób ciągły lub porcjowy, przy czym porcjowość wymiany w oczywisty sposób powoduje fluktuacje wartości głównych parametrów procesowych (zawartość żywicy, krotność wymiany), ale też pozwala na zastosowanie pewnych uproszczeń w systemie obiegu żywicy, co może mieć także efekt stabilizujący. Idea ciągłej regeneracji (rys. 7.23D), której materializacja pozwoliłaby zarówno na stabilizację układu jak i minimalizację pojemności regeneracyjnych nie doczekała się jeszcze rozwiązań o charakterze technicznym, i póki to nie nastąpi, standardem pozostaje regeneracja porcjowa (rys. 7.23A–C).

W najbardziej ogólnym ujęciu procedurę porcjowej regeneracji magnetycznej żywicy proszkowej można scharakteryzować za pomocą sekwencji kolejnych działań (punkty 1–6).

1. Pierwszą operacją jest spulchnianie warstwy jonitu, któremu towarzyszy pomiar objętości żywicy. Adsorbent zgromadzony w zbiorniku regeneracji w czasie między regeneracjami ulega zagęszczeniu, które z uwagi na drobne ziarna materiału może utrudniać penetrację środka regenerującego. Ponadto dzięki spulchnianiu następuje wyrównanie warstwy jonitu, co w dalszych etapach wpływa na równomierność jej obciążenia środkiem regenerującym. Zgromadzona w zbiorniku objętość żywicy może być określona w bezpośrednim pomiarze wysokości warstwy lub jako sumaryczny dopływ żywicy wysyczonej o znanej koncentracji

- i w znanym czasie. Druga metoda jest mniej dokładna w wypadku reaktora dwustopniowego. Wiedza o objętości żywicy jest niezbędna dla określenia objętości środka regenerującego, która stanowi jej wielokrotność. Spulchnianie może być realizowane z wykorzystaniem mieszadła lub sprężonego powietrza oraz nadmiaru wody pochodzącej z transportu żywicy. Po zakończeniu operacji spulchniania (mieszania) warstwy żywicy podlega ona ponownej sedymentacji w standardowym czasie około 20 minut.
2. Drugą operacją jest usunięcie nadmiaru wody zalegającej nad powierzchnią żywicy. W jej efekcie w zbiorniku regeneracji pozostaje tyle wody, ile mieści się w przybliżeniu w porach międzyziarnowych warstwy jonitu. Nadmiar wody może być usunięty do reaktora. Wówczas nie powiększa ona objętości ścieków procesowych.
  3. Właściwa faza regeneracji rozpoczyna się wraz z wprowadzeniem do zbiornika wcześniej określonej porcji używanego roztworu środka regenerującego. Wówczas usuwając stopniowo wodę zalegającą w warstwie żywicy zostaje ona zastąpiona używanym środkiem regenerującym. Kiedy woda zostanie całkowicie zastąpiona używanym roztworem regenerującym zawartość zbiornika może (ale nie musi) być wymieszana, a następnie pozostawiona w stanie stacjonarnym na kilkadziesiąt minut celem „nasączenia” jonitu środkiem regenerującym. Następnie podczas stopniowego odpompowywania używany środek regenerujący jest wolno przesączany przez warstwę regenerowanego jonitu. Pierwsza porcja odcieku stanowi odpad o największej koncentracji substancji organicznych. Kolejna pochodząca z końcowej fazy kontaktu żywicy z używanym środkiem regenerującym jest zatrzymywana celem powtórnego wykorzystania. Kim i Symons [102] już przed ćwierćwieczem wskazywali na zasadność wielokrotnego wykorzystania środka regenerującego silnie zasadową żywicę jonowymienną używaną do usuwania substancji organicznych z wody.
  4. Kolejną fazę regeneracji rozpoczyna wprowadzenie nad warstwę jonitu roztworu świeżego środka regenerującego. Jego objętość jest obliczana w proporcji do zgromadzonej objętości żywicy. Świeży roztwór stopniowo wypiera roztwór używany. Środek po przesączeniu przez warstwę jonitu trafia do zasobnika używanego środka regenerującego. W zależności od zastosowanej opcji technologicznej odpompowanie środka regenerującego może być prowadzone do stanu całkowitego odsączenia warstwy żywicy lub przerwane w momencie odsłonięcia powierzchni warstwy.
  5. Przedostatnią fazą procedury regeneracji jest płukanie żywicy w celu usunięcia resztek środka regenerującego. W tym etapie woda (może to być woda surowa) podawana do zbiornika regeneracji wypiera pozostałości środka regenerującego z warstwy regenerowanej żywicy. Zakończenie tej fazy regeneracji wiąże się z ustaleniem umownej granicy dopuszczalnego zasolenia resztkowego popłuczyn, co oceniane jest zazwyczaj przez pomiar przewodności.

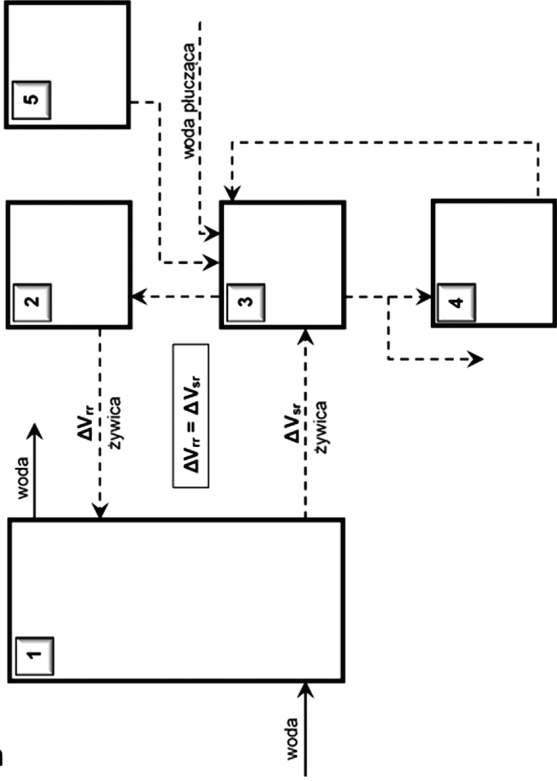
A



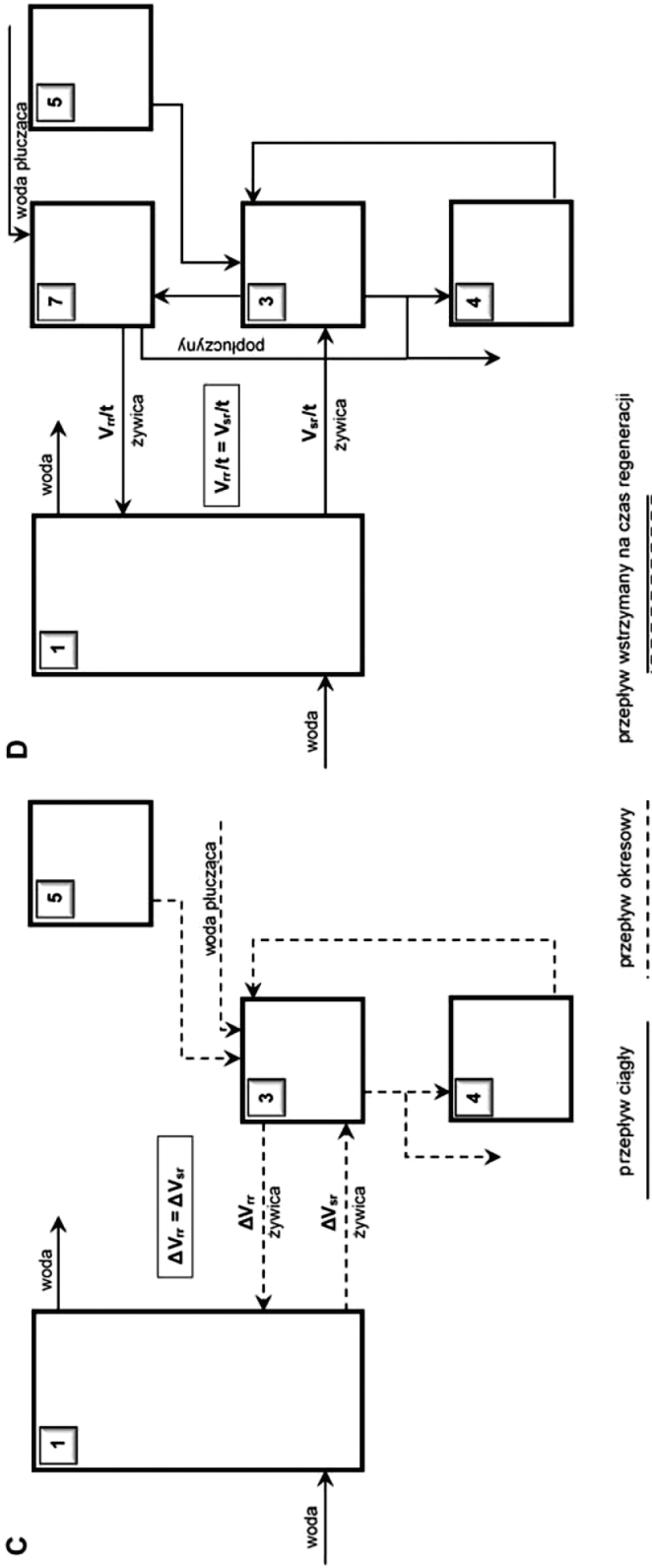
przepływ ciągły

przepływ okresowy

B



przepływ wstrzymany na czas regeneracji



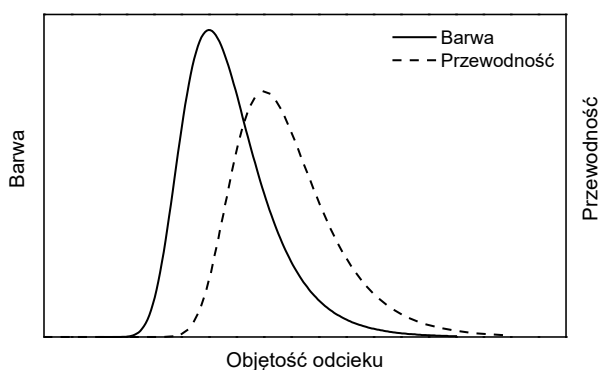
Rys. 7.23. Podstawowe warianty regeneracji oparte na ciągłej wymianie żywicy i porcjowej regeneracji (A); porcjowej wymianie żywicy i porcjowej regeneracji przeprowadzanej co  $n$ -wymian ( $n \cdot \Delta V_{sr}$ ) żywicy (B); porcjowej wymianie żywicy i porcjowej regeneracji przeprowadzanej przy każdej wymianie ( $1 \cdot \Delta V_{sr}$ ) żywicy (C); hipotecznej możliwości zastosowania ciągłej regeneracji żywicy (D)

1 – moduł reaktora, 2 – zbiornik żywicy zregenerowanej, 3 – zbiornik regeneracji, 4 – zbiornik solanki używanej, 5 – zbiornik solanki świeżej, 6 – zbiornik czasowego (na czas regeneracji) przetrzymywania żywicy wysyczonej, 7 – zbiornik ptukania żywicy;  $V$  – objętość,  $t$  – czas trwania operacji,  $V/t$  – objętość transportowana w czasie,  $\Delta V$  – objętość odmierzana porcjowo,  $s^r$  – żywica wysyczona,  $r^r$  – żywica zregenerowana

6. Końcowym etapem procedury regeneracji jest przygotowanie zawiesiny żywicy zregenerowanej o określonej koncentracji. W tym celu jonit musi być ponownie spulchniony i zsedimentowany. Po dokonaniu pomiaru objętości żywica jest mieszana z wodą w proporcji właściwej dla założonej koncentracji. Następnie kierowana jest do zbiornika nadawy. Opróżnienie zbiornika regeneracji i ponowne otwarcie dopływu żywicy wysyconej do tego zbiornika zamyka procedurę regeneracji. W trakcie prowadzenia procedury regeneracji żywica wysycona również musi być odbierana z układu reaktora, jednak nie trafia do zbiornika, w którym prowadzona jest regeneracja, lecz do zbiornika przejściowego (rys. 7.23A). W wariantach z porcjowym odprowadzaniem żywicy z reaktora zbiornik przejściowy jest zbędny (rys. 7.23B–C).

Odcieki związane z realizacją poszczególnych faz regeneracji muszą być rozdzielone w zależności od ich przeznaczenia. Część stanowi roztwór odpadowy, część zaś trafia do powtórnego wykorzystania. W zależności od fazy regeneracji roztwory odpadowe mogą mieć charakter cieczy o większej lub mniejszej uciążliwości dla środowiska. Potencjalnie, poza wodą, która może być zwracana do układu oczyszczania, odciek ten może obejmować trzy strumienie:

- odciek o małej uciążliwości, który może być odprowadzony do kanalizacji,
- odciek o dużej zawartości środka regenerującego oraz średniej zawartości substancji organicznych (w praktyce zawartość ta oceniana jest na podstawie barwy cieczy), który może być powtórnie wykorzystany w kolejnym cyklu regeneracji,
- odciek o dużej zawartości substancji organicznych oraz znacznym stężeniu środka regenerującego, który ze względu na swą uciążliwość musi zostać unieszkodliwiony.

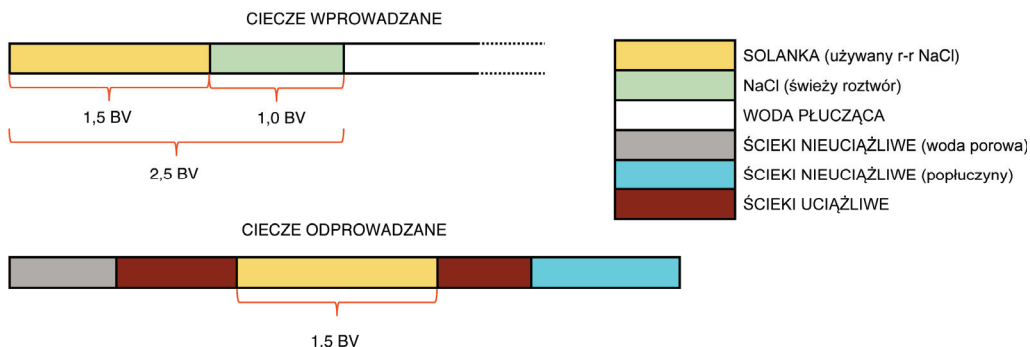


Rys. 7.24. Zmienność barwy i przewodności w trakcie odprowadzania roztworu poregeneracyjnego

Uciążliwy odciek pojawia się w odpływie ze zbiornika regeneracji po wyparciu wody porowej przez używany środek regenerujący. Podstawą do rozdzielenia frak-

cji wodnej od frakcji zawierającej skoncentrowane zanieczyszczenia jest pomiar barwy (zmienia się od żółtozielonej przez brązową do czarnej), przewodności (zmienia się wyraźnie od wartości charakteryzującej oczyszczaną wodę do wartości typowej dla roztworu środka regenerującego) oraz ewentualnie również gęstości roztworu (w praktyce możliwe jest raczej tylko na etapie testowania procedury). Powtórne (nawet wielokrotne) wykorzystanie środka regenerującego jest z kolei możliwe, ponieważ roztwór regenerujący posiada znaczący gramorównoważnikowy nadmiar wymienianych anionów wobec zdolności jonowymiennej żywicy (który nie jest zużywany w pojedynczym cyklu regeneracji), a ponadto w odcieku z modułu regeneracji maksymalne zawartości usuwanych substancji organicznych (oceniane przez wartości barwy lub absorbancji) oraz wprowadzanego środka regenerującego (oceniane przez wartość przewodności) są przesunięte w czasie (rys. 7.24).

Przy zrównoważonym prowadzeniu procesu podział odcieków na frakcje również jest w znacznej mierze usystematyzowany i obejmuje sekwencję ustalonych objętości odbieranych ze strumienia cieczy opuszczającej zbiornik regeneracji w zadanej kolejności, co schematycznie ilustruje rysunek 7.25. Jeśli objętości żywicy regenerowane w kolejnych cyklach są różne, to może to spowodować deficyt objętości używanego środka regenerującego zgromadzonego podczas poprzedniej regeneracji. Wówczas brakująca objętość musi być zastąpiona przez taką samą porcję świeżego środka regenerującego, który jest zawsze dostępny.



Rys. 7.25. Schematyczny bilans roztworów w module regeneracji, przy zastosowaniu 2,5-krotnego ( $2,5 BV$ ) nadmiaru roztworu regenerującego

Zaprezentowany szkielet procedury regeneracji może, a nawet powinien, być poddawany daleko idącym modyfikacjom zmierzającym do uzyskania optimum procesowego, co oznacza skuteczne i powtarzalne przywracanie zdolności jonowymiennej w warunkach minimalnego zapotrzebowania świeżego środka regenerującego oraz możliwie ograniczonego wytwarzania uciążliwych odcieków. W dalszej kolejności optymalizacji może być poddawana także objętość adsorbentu znajdująca się w obie-

gu. Na podstawie pracy Rup [173] można wnosić, że istnieją duże możliwości optymalizacji wykorzystania środka regenerującego, lecz skorzystanie z nich wymaga dobrego opanowania procesu i przeprowadzenia wielu testów zmierzających do dobru najkorzystniejszej procedury. Dotyczy to zarówno kwestii technicznych (np. sposobu mieszania żywicy lub jego braku), jak również ustalenia wymaganych objętości środka regenerującego wykorzystywanego w trzeciej i czwartej fazie procedury regeneracji oraz intensywności jego podawania.

Obecnie jest dostępna spora liczba publikacji poświęconych procesowi wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych, lecz problematyka regeneracji z pewnością stanowi w nich jedno z pobocznych zagadnień. O ile dobór środka regenerującego bywa rozpatrywany, to kluczowa dla procesu analiza procedur regeneracji jest niemal nieobecna. Dlatego na szczególną uwagę zasługują próby usystematyzowania procedur regeneracji [173] lub tworzenia modeli procesu regeneracji [16, 17], które mogą być ważnym narzędziem wstępnej optymalizacji metody w dążeniu do integracji matematycznej charakterystyki procesu w fazach pracy i regeneracji [227]. Dzięki powiązaniu procedur regeneracji z parametrami pracy reaktora jest możliwe utrzymywanie zakładanej skuteczności procesu, mimo stwierdzanej doświadczalnie, malejącej wraz z czasem użytkowania adsorbentu, skuteczności usuwania anionów z wody. Z tych względów regeneracja jako sposób przywracania pojemności wymiennej, wpływający na wartość procesową adsorbentu, nie może być pomijana w charakterystyce metody opartej na parametrach procesu.

W regeneracji skupia się najwięcej elementów związanych z ekonomiką procesu oraz jego oddziaływaniem na środowisko. Ten ostatni aspekt znajduje wyraz przede wszystkim w potrzebie zagospodarowania roztworu poregeneracyjnego [93].

### 7.10.3. Roztwór poregeneracyjny

Uciążliwość roztworu poregeneracyjnego z procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych wynika po części z zawartych w nim składników usuwanych z oczyszczanej wody, a po części z obecności pozostałości środka regenerującego. W obu wypadkach kluczowe znaczenie ma duża zawartość obu komponentów. W wypadku substancji organicznych można ją szacować na kilka do kilkunastu gramów węgla w decymetrze sześciennym (według [99] nawet do  $20 \text{ gC/dm}^3$ ). Z kolei zawartość soli (pozostałość środka do regeneracji oraz substancje mineralne usunięte podczas regeneracji) nie przekracza stężenia roztworu do regeneracji, czyli 10–12%. Znaczącemu stężeniu składników roztworu towarzyszy jego relatywnie mała objętość, która z reguły nie przekracza 0,05% objętości oczyszczanej wody (Kabsch-Korbutowicz i wsp. [97] powołując się na dane producenta żywicy wskazują zakres  $0,25\text{--}0,45 \text{ m}^3/1000 \text{ m}^3$  oczyszczanej wody), przy



łącznych stratach wody (zapotrzebowanie na roztwór regenerujący oraz wodę płuczącą) poniżej 0,1% [69].

Analiza postępowania z roztworem poregeneracyjnym dla 45 instalacji [131] wykorzystujących proces magnetycznej wymiany anionowej w celu oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi wskazuje, że dominującym rozwiązaniem (30 przypadków) jest wprowadzanie koncentratu do kanalizacji bez przetwarzania oraz jego oczyszczanie wraz ze ściekami komunalnymi. W pięciu przypadkach roztwór odpadowy był kierowany do lagun lub stawów ewaporacyjnych, z których frakcja ciekła trafiała do kanalizacji (3 przypadki) lub rzek (2 przypadki). Dla kolejnych rozwiązania problemu były związane z uwarunkowaniami lokalnymi i sprowadzały się na przykład do gromadzenia solanki w zbiornikach bezodpływowych i okresowego odbioru przez specjalistyczne służby (2 przypadki), bezpośredniego odprowadzania do wód morskich (1 przypadek), niedoprecyzowanego „usuwania poza teren zakładu” (1 przypadek), a nawet wykorzystywania roztworu odpadowego do odladzania (1 przypadek) oraz likwidacji zapylenia dróg (1 przypadek). W jednym przypadku nie wskazano żadnego rozwiązania. Tylko w wypadku trzech instalacji zastosowano metody oczyszczania solanki z wykorzystaniem technik membranowych.

Proste rozwiązania unieszkodliwiania solanki odpadowej, które obecnie dominują, odbiegają od perspektywicznych standardów postępowania z odpadami. Aczkolwiek należy przyznać, że w bilansie ujmowania wody i odprowadzania ścieków ta dodatkowa porcja soli zwiększa zasolenie ścieków w stopniu, który jest przeważnie akceptowalny. W autorskiej pracy [141] wzrost zawartości chlorków w ściekach komunalnych, powiązany z wykorzystaniem procesu magnetycznej wymiany anionowej do oczyszczania całego strumienia ujmowanej wody, który w tej samej objętości trafia wraz ze ściekami do oczyszczalni ścieków, oszacowano na około  $10 \text{ gCl}^-/\text{m}^3$ . Dobrze rozpuszczalne sole, jak chlorek sodu, nie są jednak usuwane w typowych procesach oczyszczania ścieków, przez co ich obecność zwiększa zasolenie wód śródlądowych. NaCl jako inhibitor procesów biologicznych powoduje negatywne efekty zarówno w przebiegu biologicznego oczyszczania ścieków [160], jak i w funkcjonowaniu ekosystemów wód śródlądowych [27]. Nawet stwarzające neutralne wrażenie wprowadzanie solanki odpadowej do wód morskich nie pozostaje bez wpływu na środowisko. Powoduje bowiem lokalny wzrost zasolenia, a obecność mikrozanieczyszczeń negatywnie oddziałuje na organizmy wodne [57, 153].

Spśród znanych metod oczyszczania koncentratów soli i substancji organicznych największe szanse szerszego wykorzystania mają te z nich, które prowadzą do rozdzielenia głównych składników roztworu, czyli dużych cząsteczek przeciwjonów organicznych oraz znacząco mniejszych, niewykorzystanych w cyklu regeneracji, współjonów mineralnych, a wraz z nimi także innych przeciwjonów mineralnych. Dotychczas cel ten realizowano stosując bądź metody koagulacji bądź techniki separacji membranowej.

Koagulacja solami glinu(III) lub żelaza(III) [178] umożliwia częściowe wydzielenie frakcji organicznej zawartej w roztworze poregeneracyjnym w postaci osadu, który po odwodnieniu przyjmuje formę odpadu stałego o dużej zawartości masy organicznej. Z kolei ciecz pokoagulacyjna pozbawiona większości komponentu organicznego może być w części ponownie wykorzystana w procesie regeneracji żywicy [178]. Koagulacja generuje mniejsze ogólne koszty procesu niż alternatywne rozwiązania wykorzystujące separację membranową. Jednak użycie wymaganych dużych dawek koagulantu sprawia, że jego składniki „zanieczyszczają” zarówno organiczny osad, jak i odzyskiwany roztwór środka regenerującego. W tym kontekście korzystniejsze jest stosowanie koagulantów żelazowych, zwłaszcza w postaci soli chlorkowych. Żelazo jest mniej uciążliwym składnikiem osadu niż glin, a jony chlorkowe stanowią czynnik regenerujący żywicę, z którym o dostęp do miejsc aktywnych mogą konkurować siarczany pochodzące np. z użytego do koagulacji siarczanu glinu.

Skład roztworu po regeneracji magnetycznej żywicy anionowymiennej jest zbliżony do składu koncentratów powstających po procesie odwróconej osmozy, stąd też postępowanie z tym roztworem może być analogiczne [99]. W tym wypadku podkreślana jest użyteczność technik membranowych [59, 108].

Procesy membranowe pozwalają na wydzielenie względnie czystych frakcji składników wody, zróżnicowanych pod względem wielkości cząsteczki. W tym kontekście wykazują one dużą przydatność w oczyszczaniu roztworu poregeneracyjnego pochodzącego z procesu magnetycznej wymiany anionowej, który cechuje znacząca różnica rozmiaru cząsteczek składników organicznych z jednej, a środka regenerującego z drugiej strony. Istotną przeszkodę dla tego rozwiązania stanowi natomiast silny wpływ frakcji organicznej na blokowanie membran. Dobre wyniki rozdziału uzyskiwano dzięki wykorzystaniu membran ultrafiltracyjnych (UF), nanofiltrycyjnych (NF) oraz w procesie elektrodializy (ED) [97, 98]. Wszystkie wymienione metody cechuje duży stopień odzyskania NaCl [98]. Jednak z uwagi na cel operacji, którym jest powtórne (wielokrotne) wykorzystanie środka regenerującego, istotne znaczenie ma również stopień rozdziału składników mineralnych oraz organicznych roztworu. Specyfika poszczególnych źródeł oczyszczanej wody sprawia, że dobór konkretnego procesu membranowego oraz punktu odcięcia membrany pozostaje kwestią indywidualną. Według [150] system oparty na zastosowaniu nanofiltrycji pozwala zmniejszyć objętość roztworu odpadowego o nie więcej niż 80% oraz ograniczyć zapotrzebowanie na NaCl do regeneracji do 50%.

Problem blokowania membran, szczególnie uciążliwy w wypadku oczyszczania koncentratów, próbuje rozwiązać opatentowany w latach 80. XX wieku system filtracji wibracyjno-membranowej (*vibratory share enhanced process* – VSEP) [42, 89]. Leong i wsp. [109] prowadzili prace zmierzające do zastosowania tego systemu w jednej z największych działających obecnie instalacji oczyszczania wody, wykorzystujących proces magnetycznej wymiany anionowej (Wanneroo, Australia).

Z uwagi na dążenie do powtórnego wykorzystania środka regenerującego i wynikającą stąd potrzebę uzyskiwania permeatu o wysokiej czystości, skorzystano z membrany NF o punkcie odcięcia w granicach 200–1000 Da. Uzyskano ponad 97% usunięcie RWO, ale także znaczne zmniejszenie zawartości głównych jonów dwuwartościowych (70–85%). W ciągu pierwszych ośmiu miesięcy pracy instalacji VSEP odnotowano około 38% oszczędności w wydatkach ponoszonych na zakup środka regenerującego. Równocześnie 75–85% objętości uciążliwych ścieków podlegało ponownemu wykorzystaniu. Jednym z głównych zadań badaczy było wypracowanie harmonogramu cykli pracy systemu w warunkach silnej tendencji do blokowania membrany. W kolejnych latach nie zaprzestano prac nad optymalizacją procesu (również ze względu na zmienność uwarunkowań działania procesu wymiany anionowej) i uzyskano dalszy wzrost oszczędności, ostatecznie szacując czas zwrotu inwestycji na od 5 lat i 9 miesięcy do 6 lat i 8 miesięcy [110].

Erdal i wsp. [59], opierając się na analizie cyklu życia, ocenili 11 złożonych systemów oczyszczania i utylizacji koncentratów. Wśród nich wskazano 4 generujące relatywnie najmniejsze koszty w przyjętym dwudziestoletnim cyklu życia. Wszystkie wybrane warianty wykorzystywały VSEP jako jeden z elementów systemu.

Zagospodarowanie umownej frakcji mineralnej nie rozwiązuje problemu utylizacji roztworu poregeneracyjnego. Koncentrat frakcji organicznej stanowi jednak relatywnie bezpieczny komponent ścieków komunalnych, a jego składniki podlegają usuwaniu w warunkach oczyszczania biologicznego. Pojawiają się również sugestie, że ciekły lub stały materiał otrzymany z koncentratu frakcji organicznej może być wykorzystywany jako nawóz organiczny [54]. Dotyczy to zarówno materiału otrzymanego poprzez koagulację roztworu poregeneracyjnego, jak i w wyniku rozdziału na membranach.

## 7.11. Charakterystyka oczyszczanego medium

Na świecie funkcjonuje obecnie ponad 60 działających instalacji procesu wymiany anionowej z użyciem proszkowych adsorbentów magnetycznych [71]. W Polsce proces ten nie został dotychczas zastosowany, ale badania nad nim prowadzono w kilkunastu lokalizacjach. Wyniki opisano m.in. w pracach [133, 213]. Realizowane w różnej skali badania o charakterze poznawczym, wdrożeniowym oraz doświadczenia eksploatacyjne ze zróżnicowanymi surowcami stanowią obecnie znaczący zasób wiedzy o procesie. Pokazują, że ocena wpływu charakterystyki oczyszczanej wody na przebieg i skuteczność procesu oraz powinowactwo określonych substratów do usuwania metodą wymiany anionowej stanowią główny obszar zewnętrznych uwarunkowań procesu. Czynniki te oraz ich zmienność należy poddać analizie przed każdym wdrożeniem metody.

### 7.11.1. Substrat procesu

Mechanizmy adsorpcji są złożone [192]. W wypadku adsorpcji jonowymiennej dominuje zastępowanie jonów ruchliwych przeciwjonami [39]. Jednak nawet w przypadku tak specyficznych adsorbentów jak jonity, możliwe są również inne mechanizmy wiązania składników wody, co odnosi się przede wszystkim do usuwania substancji organicznych. Większe prawdopodobieństwo odmiennego przebiegu wiązania usuwanych substancji dotyczy słabo zasadowych żywic anionowymiennych, zwłaszcza działających w warunkach małego pH [41]. Mechanizm wiązania składników wody ma istotne znaczenie dla selektywności adsorbentu, oddziaływania właściwości wody na skuteczność procesu i wreszcie dla przywracania pojemności adsorpcyjnej w procesie regeneracji. Dominację jonowymiennego charakteru adsorpcji z wykorzystaniem żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC potwierdzono wielokrotnie [21, 46, 82, 129, 172], niemniej jednak zwłaszcza w warunkach dużego wysycenia żywicy nie jest wykluczone, że niektóre małocząsteczkowe frakcje NMO mogą być usuwane według mechanizmu adsorpcji fizycznej [12, 196]. Boyer i Singer [21] stwierdzili, że w wypadku żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC przywracanie pierwotnej zdolności jonowymiennej mieściło się w granicach 92–106%, co potwierdziło, że usuwane molekuly podlegają odwracalnemu wiązaniu z materiałem żywicy poprzez wzajemne oddziaływania elektrostatyczne. Jest to jednocześnie silna sugestia, że mechanizm wymiany jonowej jest w tym wypadku dominujący. Ten oraz inne testy regeneracji są obciążone wadą małej liczby powtórzeń. Kilkakrotne sprawdzenie regeneracji nie gwarantuje zachowania jej efektów w całym cyklu życia materiału. Biorąc pod uwagę, że wiek żywicy liczony jest w godzinach, a trwałość w latach, to przy założeniu braku strat adsorbent może przechodzić przez kilka tysięcy regeneracji. Statystycznie każda granulacja żywicy jest regenerowana w odstępach czasu równych wiekowi żywicy.

Wszystkie te obserwacje dowodzą, że za podstawowy substrat procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej uznać należy zawarte w oczyszczanej wodzie aniony mineralne oraz makroaniony organiczne. Anionowa frakcja substancji organicznych zawiera przede wszystkim składniki pochodzenia naturalnego, a jej udział w ogólnej puli RWO zawartego w wodzie jest na ogół dominujący. Fettig [63] szacuje, że frakcja NMO niepodatna na usuwanie w wymianie anionowej stanowi od <10 do około 40%. Bolto i wsp. [13] twierdzą, że ilości te odpowiadają zawartości frakcji niejonowej. Ci sami autorzy dowodzą, że w wypadku żywic silnie zasadowych oddziaływania hydrofobowe dotyczą tylko niewielkiej części usuwanego ładunku NMO, który w wypadku badanej wody z jeziora został oceniany przez Symonsa i wsp. na 7% [194].

Główną grupą naturalnych związków organicznych w wodach są substancje humusowe (SH), stanowiące szeroką gamę związków o niezbyt jeszcze ściśle zdefiniowanej budowie cząsteczki. Wyróżnia się trzy główne kategorie związków humusowych [202]:

- kwasy fulwowe (KF), rozpuszczalne w wodzie w pełnym zakresie pH,
- kwasy humusowe (KH), nierozpuszczalne w wodzie o małym pH (pH 2), ale rozpuszczalne w warunkach większych wartości pH,
- huminy (HM), nierozpuszczalne w wodzie w całym zakresie wartości pH.

Wymienione składniki o charakterze hydrofobowym stanowią według Świetlik i wsp. [193] ponad połowę zawartego w wodach rozpuszczonego węgla organicznego. Sillanpää [184] podaje za Bolto i wsp. [12], że przeciętna kompozycja NMO w wodzie rzecznej obejmuje kwasy fulwowe (40%), kwasy hydrofilowe (30%), kwasy humusowe (10%), węglowodany (10%), kwasy karboksylowe (6%) i aminokwasy (4%). Z kolei Nkambule i wsp. [155] zwracają uwagę na zawarte w wodach organiczne produkty przemian biochemicznych, które często stanowią kwasy organiczne o relatywnie dużej gęstości ładunku, polisacharydy, aminocukry lub białka [202], tworzące pulę związków o cechach hydrofilowych. Ponadto cechy stwierdzanych w wodach składników organicznych określone są poprzez ich interakcje na styku bio- i geosfery [8], w tym np. pochodzenie i stopień degradacji [158], uwarunkowania klimatyczne, geologiczne i topograficzne [60, 215].

Na właściwości NMO znacząco wpływa obecność w strukturze związku grup funkcyjnych. Do najczęściej spotykanych grup funkcyjnych kwasów humusowych zalicza się grupy: karboksylową, fenolową, alkoholową (nie dysocjuje w wodzie), metoksyłową, karbonyłową, eterową i estrową [151]. Spośród wymienionych przede wszystkim grupy karboksylowa oraz fenolowa odpowiadają za kwasowy charakter cząsteczki NMO i jej zdolność do dysocjacji z wytworzeniem anionu organicznego, który w obecności materiału anionowymyennego staje się przeciwnikiem dla jonów ruchliwych. Badania polegające na analizie struktury kwasów fulwowych z wykorzystaniem metody spektrometrii mas Q-TOF-MS wykazały, że zawierają one przede wszystkim grupy karboksylowe i alkiłowe grupy hydroksylowe oraz w mniejszym stopniu grupy karbonyłowe i aromatyczne grupy hydroksylowe [168]. Miarą zawartości zdysocjowanych grup kwasowych jest ich udział molowy lub gramorównoważnikowy w masie związku (mmol/g lub mval/g) lub odniesiony do węgla zawartego w cząsteczce (mmol/gC lub mval/gC). Oceniane w ten sposób gęstości ładunku NMO pokazują m.in., że grupa karboksylowa w większym stopniu wpływa na kwasowy charakter cząsteczki [202], a kwasy fulwowe cechuje większa kwasowość niż kwasy humusowe [167].

Obecność w cząsteczce związku organicznego zdysocjowanych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym ma bez wątpienia kluczowe znaczenie dla możliwości ich usuwania z wykorzystaniem wymiany anionowej, co stanowi podstawę identyfikacji puli substancji stanowiących substrat procesu. Inne cechy mają w tym kontekście drugorzędne znaczenie. Bolto i wsp. [13] pokazali, że wymiana anionowa jest zdolna do niemal całkowitego (98–100%) wydzielenia RWO z roztworu kwasów organicznych, wolnego od frakcji neutralnej. Wielkość i złożoność budowy cząsteczek NMO sprawiają z kolei, że poszczególne ich fragmenty mogą wchodzić w interakcje o charakte-

rze hydrofilowym lub hydrofobowym, polarnym lub neutralnym [12]. Złożoność tych oddziaływań powoduje, że również mechanizmy separacji składników organicznych bywają trudne do jednoznacznej identyfikacji.

Wykorzystanie żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC weryfikowano również pod względem usuwania syntetycznych substancji organicznych, takich jak np. farmaceutyki [33, 118, 120, 210, 223] i środki hormonalne [88, 118, 152, 208], pestycydy [19] i herbicydy [118], środki konserwujące [118] oraz anionowe substancje powierzchniowo czynne [105], a także składniki tworzyw sztucznych [118, 119]. W porównaniu z substancjami naturalnymi, budowa badanych syntetycznych substancji organicznych jest zdecydowanie bardziej jednorodna, co sprawia, że wyniki ich separacji jonowymiennej są skrajnie dobre lub skrajnie złe. W wypadku wyraźnie anionowych substancji, takich jak bentazon [117] czy kwas 2,4-dichlorofenoksyoctowy [47, 229], odnotowano skuteczność usuwania sięgającą 99% [19], podczas gdy w przypadku substancji niejonowych, takich jak atrazyna czy izoproturon, były one nieistotnie małe [87].

Żywica anionowymienna MIEX<sup>®</sup>DOC została stworzona tak, aby zoptymalizować adsorpcję makroanionów organicznych (rozdział 2). Jednak adsorbent ten pozwala także, a może i przede wszystkim, na usuwanie anionów nieorganicznych. W procesie magnetycznej wymiany anionowej wiązanie tych składników jest analizowane pod kątem dwóch aspektów technologicznych. Pierwszym jest współusuwanie składników nieorganicznych w procesie ukierunkowanym na usuwanie NMO i związana z tym konkurencja jonów roztworu do lokowania w centrach aktywnych jonitu. Drugim jest wykorzystanie metody do usuwania uciążliwych zanieczyszczeń nieorganicznych, jako główny, lub równoważny z usuwaniem NMO, cel procesu.

Kwestie konkurencji jonów w procesie wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych omówiono szerzej w podrozdziałach 4.6 oraz 7.11.6, jednak głównie w aspekcie jej niepożądanych efektów. Współusuwanie różnych anionów może mieć również kontekst działania celowego. Zamyśl taki pojawia się głównie w doniesieniach dotyczących jednoczesnego usuwania NMO oraz bromków [23, 70, 82, 87, 96, 161, 185, 207, 224, 225], jako organicznych i nieorganicznych prekursorów UPU. Żywica MIEX<sup>®</sup>DOC jest zdolna do usuwania bromków z wody, aczkolwiek nie jest ona w tym zastosowaniu równie selektywna, jak żywice innych typów, zwłaszcza te o matrycy polistyrenowej [82]. Według Boyera [19] doniesienia z literatury wskazują na znaczną zmienność skuteczności usuwania anionów Br<sup>-</sup> (od <10% do >90%) w zależności od uwarunkowań procesowych. Za główny czynnik wpływający na skuteczność usuwania bromków dość powszechnie uznaje się wartość zasadowości wody, a w drugiej kolejności zawartość jonów bromkowych [184], która w relacji do innych anionowych składników wody jest relatywnie mała. Negatywny wpływ dużej zasadowości wody na usuwanie bromków wielokrotnie potwierdzono doświadczalnie [23, 87]. Mechanizm odpowiedzialny za ten efekt nie jest w pełni poznany, a konkurencja jonów z pewnością nie wyjaśnia go wyczerpująco. Co interesujące, podobnego efektu nie odnotowano przy usuwaniu jodków [214].

W różnych kontekstach procesowych można spotkać też doniesienia odnoszące się do usuwania innych anionów nieorganicznych, takich jak np.: siarczany(VI) ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) [87, 106, 207, 209], azotany(V) ( $\text{NO}_3^-$ ) [87, 94, 106, 115, 116, 172, 209], fosforany(V) ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) [18, 48], fluorki ( $\text{F}^-$ ) [209], chromiany(VI) ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) [75, 95], arseniany(V) ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) [95, 188], chlorany(III) ( $\text{ClO}_2^-$ ) [49] czy chlorany(VII) ( $\text{ClO}_4^-$ ) [197, 231]. Wiadomo o przynajmniej trzech instalacjach technicznych magnetycznej wymiany anionowej, których celem działania jest usuwanie uciążliwych składników wody wymienionych w tym zestawieniu. Dwie z nich znajdują się w Chinach i służą do usuwania związków arsenu [131]. Trzecią zlokalizowano w USA, a celem jej działania jest usuwanie azotanów(V) [131]. Wszystkie wykorzystują źródła wody podziemnej.

Złożoność materii organicznej sprawia, że każda charakterystyka organicznych składników wody, zwłaszcza tych pochodzenia naturalnego, pozostaje dalece niedoskonała. Kompozycja NMO podlega ponadto istotnym zmianom sezonowym [191] oraz wieloletnim [43]. Ocena przydatności określonych metod oczyszczania wody musi podlegać weryfikacji w badaniach technologicznych. W tym kontekście wartość procesu wymiany anionowej opiera się przede wszystkim na powszechnie stwierdzanym anionowym charakterze cząsteczek substancji organicznych zawartych w wodach naturalnych oraz oczywistym udziale anionów nieorganicznych w reakcji wymiany.

Praktyka pokazuje, że niezależnie od charakterystyki składników wody, poszczególne procesy technologiczne mogą być dobierane i eksploatowane, bazując na niewielu ogólnych wskaźnikach ilustrujących właściwości oczyszczanego medium. Podobnie może być w wypadku procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych.

### 7.11.2. Wartość pH i gęstość ładunku

Wartość wskaźnika pH decyduje o przebiegu i skuteczności wielu procesów wykonywanych w oczyszczaniu wody [58]. Wartość pH roztworu wpływa z jednej strony na właściwości chemiczne substratów procesu (np. stopień dysocjacji, rozpuszczalność itp.), a z drugiej na charakter powierzchni adsorpcyjnej [1]. Wpływ pH roztworu przytaczano wielokrotnie w kontekście adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnych, która preferuje substraty organiczne o charakterze hydrofobowym i neutralnym [192]. Wraz ze wzrostem wartości pH kwasowe substancje organiczne ulegają przekształceniom do form zjonizowanych, o mniejszej hydrofobowości i lepszej rozpuszczalności w wodzie, wykazując przy tym gorszą adsorpcję na powierzchni adsorbentów węglowych, co potwierdzono m.in. w odniesieniu do fenolu [64], kwaśnych pestycydów [83], antybiotyku [103] oraz metabolitów substancji czynnych zawartych

w lekach [156]. Pod tym względem wymianę jonową można uznać za przeciwieństwo adsorpcji przy użyciu GWA, ponieważ preferuje formy zdysocjowane o charakterze jonowym (kationowym w wypadku kationitów oraz anionowym w wypadku anionitów). W wypadku procesu wymiany anionowej rola pH jest szczególnie, z uwagi na selektywność metody, potencjalnie wykluczającą z puli usuwanych składników formy nianionowe.

W procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej wykorzystywany jest jonit silnie zasadowy, typu I z czwartorzędową grupą amoniową (rozdział 4) [19, 99]. Ten charakter budowy wymiennicza sprawia, że jego grupy funkcyjne pozostają zdysocjowane w szerokim zakresie wartości pH (1–14) [116]. W praktyce oznacza to, że jego właściwości jonowymienne nie zależą od wartości pH roztworu [186]. Ponadto anionit o silnie zdysocjowanych grupach funkcyjnych posiada zdolność wymiany anionów wszystkich kwasów, zarówno mocnych, jak i słabych [99], co ma istotne znaczenie w kontekście usuwania NMO.

O ile sam anionit ma stabilne właściwości wymienne w szerokim zakresie pH, to charakter jonowy składników wody podlega zmianom zależnym od wartości tego wskaźnika. Wpływ pH na skuteczność usuwania anionów jest wyraźnie obserwowany w wypadku roztworów zawierających zdefiniowane składniki. Ding i wsp. [47] na przykładzie kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego ( $pK_a = 3,55$ ) pokazali, że jego usuwanie za pomocą żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC wzrasta znacząco w zakresie wartości pH od 3,0 do 5,0, czyli wraz ze wzrostem stopnia dysocjacji kwasu. Następnie maleje nieznacznie przy pH między 5,0 a 9,0 i bardzo znacząco między 9,0 a 11,0, pomimo zdecydowanej dominacji formy anionowej kwasu w tym zakresie pH. Przyczynę tego zjawiska stanowi wrastająca konkurencja jonów hydroksylowych w dostępie do centrów aktywnych jonitu w warunkach silnie zasadowego roztworu [47]. Wynika z tego, że w odniesieniu do znanej substancji możliwe jest wyznaczenie optymalnej wartości pH dla procesu jej separacji jonowymiennej [229]. Uzyskane wyniki [47] pokazują, że czynnik pH może odgrywać istotną rolę. Odnotowane wartości adsorpcji kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego były w warunkach małej wartości pH ponad dwukrotnie, a w warunkach dużej wartości pH ponad pięciokrotnie mniejsze niż przy optymalnej wartości pH [47]. Analogiczne optima procesowe mogą być określane również w odniesieniu do usuwania składników nieorganicznych [46, 48]. W pracy [48] pokazano także, że związany ze wzrostem wartości pH wzrost ładunku jonów (od  $H_2PO_4^-$  przez  $HPO_4^{2-}$  do  $PO_4^{3-}$ ) powoduje zwiększenie ich adsorpcji. Przytoczony przykład ilustruje znaczenie kolejnego czynnika oddziałującego na proces, którym jest gęstość ładunku. W wypadku składników organicznych o dużej różnorodności budowy trudno jednak o tak jednoznaczne relacje, jak w odniesieniu do prostych związków nieorganicznych.

Gęstość ładunku jest pochodną wielkości cząsteczki oraz ładunku pochodzącego od zawartych w niej zdysocjowanych grup funkcyjnych [201]. Rodzaj i zawartość grup funkcyjnych stanowią cechę budowy cząsteczki uwarunkowaną jej pochodze-



niem w wodzie. Natomiast stopień dysocjacji określonych grup funkcyjnych jest powiązany z wartością pH roztworu. Oznacza to, że wskaźnik pH jest tylko jednym z czynników wpływających na gęstość ładunku. Dwie kluczowe, z punktu widzenia podatności anionowymiennej grupy funkcyjne NMO, czyli grupę karboksylową oraz fenolową charakteryzują wartości stałej dysocjacji ( $pK_a$ ) mieszczące się odpowiednio w zakresach 2,5–5,0 oraz 9,0–10,0 [202]. Jak widać, zakresy te są rozłączne, co oznacza, że w wypadku mieszaniny cząsteczek o nieznannej budowie, ustalenie optymalnego z punktu widzenia ładunku makroanionów organicznych zakresu pH na drodze teoretycznej predykcji może okazać się niemożliwe.

Kluczową rolę gęstości ładunku w przebiegu oraz w opisie wiązania anionów NMO w materiale żywicy anionowymiennej podkreślano wielokrotnie zarówno w odniesieniu do adsorbentu magnetycznego [22, 24, 164], jak i innych [6, 24]. Opis procesu oparty na równoważności wymianianego ładunku jonów żywicy oraz jonów roztworu nawiązuje wprost zarówno do mechanizmu procesu wymiany jonowej, jak i do parametru gęstości ładunku w cząsteczce NMO.

Fracje NMO podlegające separacji z wody trafiają następnie do roztworu poregeneracyjnego, o ile reakcja ich wiązania jest odwracalna. Mergen i wsp. [127] badali kompozycje roztworów pochodzących z regeneracji żywic wykorzystywanych w oczyszczaniu czterech zróżnicowanych źródeł wody. We wszystkich przypadkach stwierdzono większe wartości gęstości ładunku NMO w roztworze poregeneracyjnym wobec wartości cechujących wodę surową. Odnotowane różnice były wyraźne i sięgały od 50 do 220%. Związek parametru gęstości ładunku ze zdolnością separacji cząsteczek NMO w wymianie anionowej potwierdzają także badania z wykorzystaniem roztworów modelowych. Trzy zdefiniowane substancje organiczne o gęstości ładunku wynoszącej kolejno 3,8, 5,5 i 0 mval/gC były usuwane z roztworu ze skutecznością wyznaczoną odpowiednio na 92, 55 oraz <5% [127]. Ten wynik pokazuje, że obecność ładunku jest cechą, która umożliwia separację jonowymienną anionów NMO, a jego brak ją uniemożliwia. Jednak skuteczność usuwania nie jest prostą funkcją jednego czynnika i może stanowić wypadkową wielu cech budowy cząsteczki i/lub właściwości roztworu. Znaczenie ma też sposób oceny skuteczności.

Podczas współautorskich (wraz z A. Biłykiem) badań z użyciem roztworu modelowego zawierającego substrat organiczny o znanej budowie (wyniki niepublikowane) wysunięto hipotezę o możliwości wielokrotnego przyłączania jednej cząsteczki organicznej (zawierającej wiele zdysocjowanych kwasowych grup funkcyjnych) w warunkach nadmiaru wolnych centrów aktywnych w stosunku do zawartości substratu w roztworze, a następnie uwalniania części z tych połączeń i przyłączania kolejnych cząsteczek organicznych w warunkach wzrastającego wysycenia pojemności żywicy. Wydaje się, że takie wielokrotne (wielomiejscowe) przyłączanie przeciwjonów jest możliwe w wypadku dużych cząsteczek związków organicznych. Potwierdza to także przypadek analizowany przez Qi i wsp. [164] pokazujący ścisły związek między sumarycznym ładunkiem usuwanych makroanionów organicznych a pojemnością jono-

wymienną żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, która w zależności od pH roztworu wahała się od 0,95 do 1,17 mval/mval (NMO/żywica), przy teoretycznej wartości tej pojemności równej 1,0 mval/mval. Równowaga tego bilansu wskazuje, że jedna cząsteczka wyposażona w wiele zjonizowanych grup funkcyjnych może łączyć się z wieloma centrami aktywnymi jonitu.

Efekt ten ma dalsze konsekwencje, które pozornie mogą wydawać się sprzeczne ze stwierdzonym wcześniej preferencyjnym usuwaniem NMO o dużej gęstości ładunku. Analizując zdolność jonowymienną magnetycznej żywicy anionowymiennej wobec składników organicznych (roztwór kwasów fulwowych) przy dwóch wartościach pH roztworu (4,1 i 7,8) Qi i wsp. [164] (opierając się na danych uzyskanych na potrzeby pracy [22]) odnotowali zbliżone wartości pojemności jonitu w ujęciu gramorównowaznikowym (ok. 1,0 mval/mval) oraz znacznie różniące się w odniesieniu do usuwanego węgla organicznego (odpowiednio 304 mgC/g oraz 212 mgC/g), w sytuacji, gdy to większa wartość pH wiąże się z większą gęstością ładunku stymulującą usuwanie NMO. Przykład ten pokazuje, że pojemność żywicy wobec RWO może być większa przy mniejszej gęstości ładunku. Nie zmienia to tezy, że w wymianie preferowane są cząsteczki obdarzone większym ładunkiem, co znajduje wyraz przede wszystkim w warunkach mieszaniny makroanionów organicznych o zróżnicowanych cechach. Aczkolwiek również i te preferencje nie są całkowicie bezwarunkowe. W pracy [22] na podstawie dziesięciu zróżnicowanych frakcji NMO wykazano, że ich usuwanie uzależnione także od dostępności centrów aktywnych jonitu jest zbliżone w stanie przeciążenia żywicy i podlega różnicowaniu w warunkach niedoboru składników podlegających wymianie.

Ostatecznie można wnosić, że preferencyjne usuwanie składników organicznych o dużej gęstości ładunku nie kłóci się z obserwacjami mniejszej pojemności żywicy dla tych składników mierzonej w gramach usuwanego rozpuszczonego węgla organicznego. Obecność ładunku stanowi bowiem ewidentny czynnik zbliżenia cząsteczki makroanionu organicznego do powierzchni jonitu. Jednak obecność wielu zdysocjowanych grup funkcyjnych w cząsteczce może skutkować jej związaniem z wieloma centrami aktywnymi, przez co stają się one niedostępne dla kolejnych cząsteczek adsorptywu. Interpretacja opisanych współzależności może być także uwarunkowana przyjętym sposobem pomiaru gęstości ładunku [127].

Wartość pH ma wpływ na przebieg i skuteczność separacji jonowymiennej, ale sam proces wymiany jonów może też oddziaływać na zmiany pH. Żywica anionowymienna pracująca w cyklu chlorkowym usuwa makroaniony organiczne (NMO<sup>o</sup>COO<sup>-</sup>) w myśl reakcji [146]:



Powstający kwas reaguje następnie z naturalną zasadowością wody [146]:



Dzięki temu zmiany wartości pH są buforowane. Lecz gdy zasadowość wody jest mała, może dochodzić do zmniejszenia wartości pH. W efekcie malejący stopień dysocjacji kwasów organicznych może prowadzić do zmniejszenia ich podatności na separację jonowymienną. Potencjalnie istnieje zatem mechanizm oddziałujący na skuteczność usuwania makroanionów organicznych w procesie wymiany anionowej jako skutek samej reakcji wymiany. Trudno jednak o uogólnienie dotyczące oceny skali tego oddziaływania, zwłaszcza w kontekście opisanych w pracy [164] relacji między gęstością ładunku a usuwaniem RWO, oraz zważywszy, że gęstość ładunku NMO pozostaje względnie niewrażliwa na zmiany pH w zakresie 6–9 [22, 186].

### 7.11.3. Wielkość cząsteczki

Istotną cechą makroanionów organicznych jest wielkość oraz zróżnicowanie wielkości cząsteczek. Według Bolto i wsp. [12] substancje humusowe jako główny składnik NMO w wodach cechuje zróżnicowanie wielkości cząsteczek od setek do około 10 000 Da, chociaż inni autorzy [158] sugerują, że ten zakres jest szerszy i obejmując huminy może sięgać setek kDa [202]. Poza szybkością dyfuzji, której sprzyja mały rozmiar molekuł [76, 192], wielkość cząsteczek organicznych jest na tyle duża, że może stymulować interakcje między molekułami dążącymi do adsorpcji na powierzchni jonitu o określonej strukturze rozmieszczenia miejsc aktywnych. Na znaczenie takich oddziaływań dla skuteczności wiązania substratów procesu zwrócił uwagę Mergen [128], porównując adsorpcję modelowych kwasów humusowych (gęstość ładunku 6,2 mval/gC; wielkość cząsteczki >5 kDa) oraz kwasu glutaminowego (5,5 mval/gC; 147 Da). Pomimo mniejszej gęstości ładunku adsorpcja kwasu glutaminowego przebiegała z wyraźnie większą skutecznością. Mergen konkludował, że kiedy małe cząsteczki kwasu glutaminowego podlegały szybkiemu związaniu przez pojedyncze centra aktywne jonitu, to duże molekuły kwasów humusowych „przeszkadzały” sobie wzajemnie w dążeniu do sąsiednich miejsc aktywnych [128].

W kontekście oceny wpływu wielkości cząsteczki związku organicznego na jego preferencje adsorpcyjne, procesy wymiany anionowej są porównywane z koagulacją oraz adsorpcją na adsorbentach węglowych. Boyer [19] zauważa, że w tym zestawieniu proces wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej cechuje szerszy zakres działania. Przywołuje doniesienia wskazujące, że koagulacja odpowiada za usuwanie dużych cząsteczek o charakterze hydrofobowym [50, 224], gdy węgle aktywne zdecydowanie preferują małe cząsteczki o cechach hydrofilowych [74, 79]. Natomiast żywica magnetyczna wykazuje zdolność usuwania kwasowych frakcji organicznych o cechach hydrofilowych, hydrofobowych, jak i transfilowych [23], składników NMO o małych, jak i dużych masach cząsteczkowych [87].

Autorzy licznych prac [4, 19, 21, 23, 50, 52, 87, 128, 149, 187] są zgodni co do istnienia zakresu wielkości cząsteczek NMO usuwanych przez magnetyczną żywicę

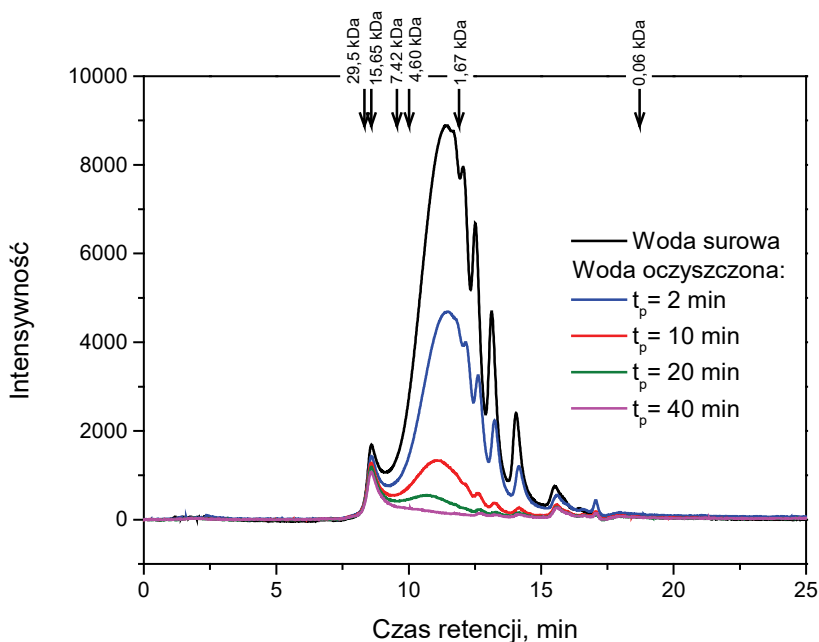
anionowymienną. Niewielkie rozbieżności dotyczą jedynie określenia wartości dolnej oraz górnej granicy, które są zależne zarówno od charakterystyki badanego źródła wody, jak i przyjętej metody analitycznej wyznaczania rozkładu masy cząsteczkowej oraz jej wzorcowania [4]. W wypadku użycia popularnej techniki chromatografii wykluczenia bardziej wiarygodne i pełniejsze wyniki przynosi zastosowanie detektora węgla organicznego (technika LC-OCD [30, 191]) niż detektora UV (techniki LC-UV lub LC-DAD) [4].

Boyer i Singer [23] odnotowali 80% usuwania frakcji RWO o wielkości 1–10 kDa dzięki wymianie anionowej, w porównaniu z 60% usuwania tej frakcji w koagulacji. Wymiana anionowa przeważała też nad koagulacją w usuwaniu frakcji RWO < 1 kDa, a była mniej skuteczna tylko w odniesieniu do usuwania największych cząsteczek RWO (>10 kDa) [23]. Fearing i wsp. [61] wskazali na zakres 1–5 kDa jako frakcję RWO w największym stopniu podatną na usuwanie za pomocą żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC. Także Allpike z zespołem [4] zauważyli pogorszenie usuwania RWO dla frakcji przekraczających rozmiar 5 kDa. Taki sam wynik otrzymano w pracy [129]. Xu i wsp. [225] w analizowanych źródłach wody wskazywali na optymalny zakres separacyjny 1,9–3,5 kDa, przy czym wyraźne pogorszenie usuwania RWO zarejestrowano w obszarze małych mas cząsteczkowych (ok. 700 Da). Phetrak i wsp. [162] oznaczyli dolną granicę przydatności metody bliską wartości 1 kDa. Obserwacje te potwierdzają też dane o składzie roztworu poregeneracyjnego, w którym według Mergena i wsp. [127] dominuje frakcja 2–5 kDa. W innej pracy Mergen i wsp. [129] zauważyli z kolei rozbieżność między zakresem separacyjnym żywicy świeżej oraz używanej (regenerowanej), z ograniczeniem zdolności do usuwania frakcji wielocząsteczkowej w wypadku tej drugiej. Dążenie do poszerzenia, a właściwie przesunięcia w górę, zakresu wielkości usuwanych składników organicznych legło u podstaw stworzenia żywicy magnetycznej o nazwie MIEX<sup>®</sup>Gold [71]. Inne kierunki rozwoju adsorbentów magnetycznych opisano w rozdziale 9.

Każdy z tych przykładów odnosi się do określonej, odmiennej charakterystyki oczyszczanej wody, w szczególności zaś do sobie właściwej kompozycji strukturalnej NMO. Różnice obejmują też stosowane metody badawcze. Mimo to ich wyniki wydają się zbieżne.

Według Drikas i wsp. [51] magnetyczna wymiana anionowa jest procesem, który w największym stopniu wpływa na zmniejszenie zróżnicowania wielkości cząsteczek NMO w trakcie oczyszczania wody, co świadczy o szerokim zakresie separacyjnym metody. Phetrak i wsp. [161] wskazują, że zakres separacyjny żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC jest nieco szerszy niż w wypadku konwencjonalnej żywicy anionowymiennnej, ale zasadnicza różnica dotyczy znacznie większej ilości usuwanych substancji organicznych we wszystkich zakresach wielkości cząsteczek. W pracach zespołów kierowanych przez Bolto [13] oraz Croue [41] znalazły się bardziej ogólne tezy odnoszące się do preferencji separacyjnych żywic anionowymiennych wobec cząsteczek NMO o określonej wielkości. Wskazują one na uprzywilejowanie separacyjne mniejszych

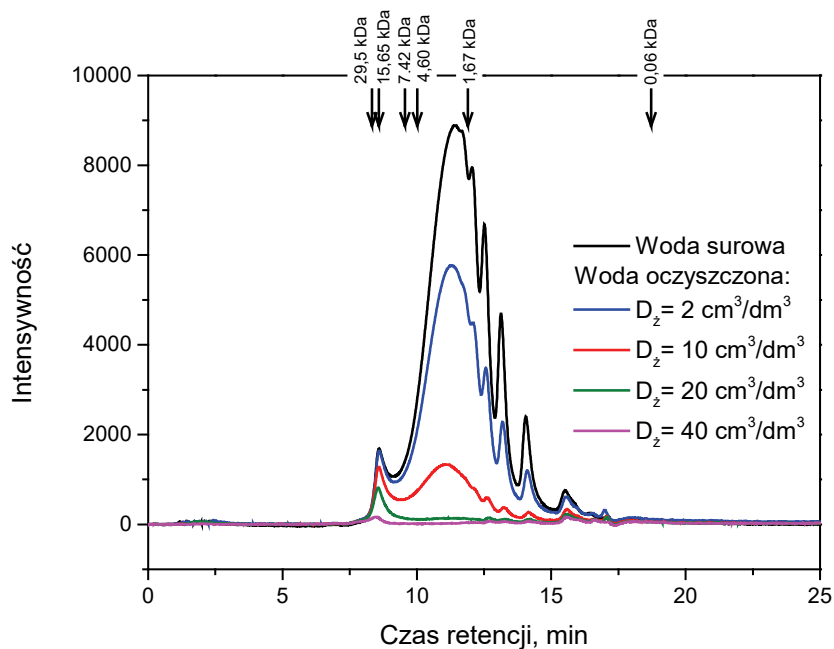
jonów o większym ładunku, przy czym efekt wielkości ma dominujące znaczenie. Teza ta w oczywisty sposób podkreśla wagę czynnika gęstości ładunku cząsteczki (podrozdział 7.11.2).



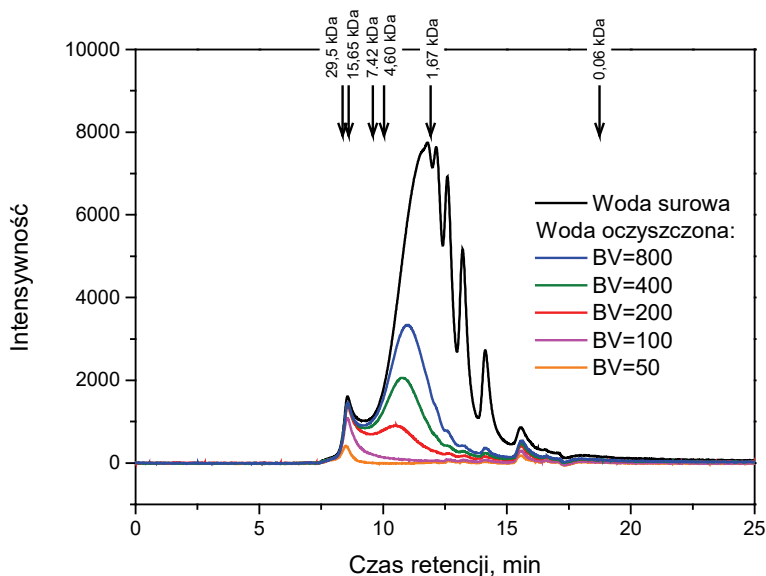
Rys. 7.26. Chromatogramy wykluczenia próbek wody zawierającej naturalne substancje organiczne pochodzenia torfowiskowego uzyskane w naczyniowym teście kinetycznym przy stałej wartości dawki żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC ( $D_2 = 10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ) oraz zmiennych wartościach czasu kontaktu

W autorskich niepublikowanych badaniach, prowadzonych za pomocą chromatografii wykluczenia z detekcją UV, sprawdzano rozkład mas cząsteczkowych NMO w testach naczyniowych (rys. 7.26–7.28), zarówno w odniesieniu do kinetyki (rys. 7.26 i 7.27), jak i statyki procesu (rys. 7.28). Wyniki pozwalają spojrzeć nieco szerzej poza zagadnienie preferencji separacyjnych metody odnoszących się do rozkładu wielkości usuwanych frakcji RWO. Dane z wszystkich analiz (rys. 7.26–7.28) pokazują, że adsorbent magnetyczny usuwa przede wszystkim te frakcje RWO, które dominują w wodzie surowej. Skrajnie duże cząsteczki ( $>10 \text{ kDa}$ ) były usuwane w małym stopniu, ale ich udział w badanej wodzie również był mały. Zgodnie z regułami prezentowanymi w podrozdziale 7.9.3, zmiany dawki żywicy i czasu kontaktu w podobny sposób stymulowały usuwanie cząsteczek substancji organicz-

nych w całym zakresie ich wielkości. Wyjątek dotyczył tylko frakcji wielkocząsteczkowej ( $>10$  kDa), której usuwanie wzrastało wraz z rosnącą dawką i nie zmieniło się w efekcie zwiększania czasu kontaktu. Oznacza to, że adsorbent miał ograniczoną pojemność dostępną dla tej frakcji. Chromatogramy próbek wody po kontakcie z żywicą wysyconą (rys. 7.28) różnią się istotnie od przebiegów związanych z wykorzystaniem żywicy o pełnej pojemności jonowymiennej (regenerowanej) (rys. 7.26 i 7.27). Gdy rosnące obciążenie adsorbentu (wzrost wartości  $BV$ , zmniejszenie wartości  $ERD$ ) generowane w naczyniowym teście wielokrotnym powodowało stopniowy zanik zdolności do usuwania największych cząstek ( $>10$  kDa), a pogorszeniu ulegała również skuteczność usuwania frakcji o pośredniej wielkości ( $\sim 1,7$ – $10$  kDa), to mniejsze cząsteczki ( $< \sim 1,7$  kDa) były usuwane w podobnym stopniu niezależnie od wzrastającego wysycenia adsorbentu. Obserwacja ta stanowi rozwinięcie tezy Mergena [129] i pokazuje, że stopniowa utrata zdolności do usuwania dużych cząstek związana jest nie tylko ze „starzeniem” się adsorbentu, ale również ze stopniem jego wysycenia.



Rys. 7.27. Chromatogramy wykluczenia próbek wody zawierającej naturalne substancje organiczne pochodzenia torfowiskowego uzyskane w naczyniowym teście kinetycznym przy stałej wartości czasu kontaktu ( $t_p = 10$  min) oraz zmiennych wartościach dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> DOC



Rys. 7.28. Chromatogramy wykluczenia próbek wody zawierającej naturalne substancje organiczne pochodzenia torfowiskowego uzyskane w naczyniowym teście wielokrotnym przy wartości dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> DOC 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> i czasie kontaktu 20 minut

Rozkład wielkości cząsteczek NMO jest jedną z tych cech substratu procesu, które zwracają uwagę na dwa aspekty wykorzystania metody: możliwość usuwania określonych składników wody za pomocą procesu *versus* zasadność takiego rozwiązania. Jak się wydaje, możliwości procesu są w tym wypadku szersze, niż by to wynikało z racjonalnych przesłanek. Procesy koagulacji oraz adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnych mogą być w tym wypadku lepiej predestynowane do usuwania frakcji NMO o odpowiednio umownie większym oraz mniejszym rozmiarze cząsteczek.

#### 7.11.4. Absorbancja właściwa

Absorbancja właściwa w nadfiolecie (SUVA) jest wskaźnikiem oceny jakościowej zawartych w wodach substancji organicznych, szeroko wykorzystywanym w technologii oczyszczania wody [86, 142, 195]. Definiowana jest jako wartość absorbancji w nadfiolecie odniesiona do 1 grama RWO w metrze sześciennym wody [100]. Wartość wskaźnika niesie informację o jakości składników organicznych, które są zawarte w oznaczeniu absorbancji i opisuje niejako „zagęszczenie” danej cechy substancji (wykazywanej przez absorpcję promieniowania o charakterystycznej długości fali) w obecnych w wodzie związkach organicznych [142]. Skrót „SUVA” domyślnie oznacza wartość wskaźnika wyznaczoną przy długości fali 254 nm i jest oznaczany

również jako „SUVA<sub>254</sub>”. Znane są też analogiczne wskaźniki wyznaczone przy innych długościach fali promieniowania z zakresu UV oraz promieniowania widzialnego [142].

Absorbancja właściwa może charakteryzować niektóre cechy substancji organicznych, może być wskaźnikiem ich reaktywności w procesach utleniania, a także wskazywać na podatność separacyjną podczas stosowania różnych technik oczyszczania wody [142]. Przyjmuje się, że wody naturalne o dużych wartościach wskaźnika ( $\geq 4 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) cechuje znaczna zawartość hydrofobowych oraz aromatycznych i wielkocząsteczkowych frakcji RWO, podczas gdy wody o małych wartościach SUVA ( $\leq 2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) zawierają przeważnie substancje niehumusowe, hydrofilowe, o małych masach cząsteczkowych [56, 123, 142, 218]. Wartości pośrednie sugerują, że w wodzie występuje mieszanina hydrofilowych i hydrofobowych substancji humusowych oraz innych substancji organicznych, zarówno o małych, jak i dużych masach cząsteczkowych [55, 142].

Analizy zmienności SUVA są prowadzone w odniesieniu do wszystkich procesów oczyszczania wody powiązanych z usuwaniem lub przekształcaniem materii organicznej. Przystępność analityczna sprawia, że literatura zawiera ogromny zasób danych dotyczących wartości tego wskaźnika uzyskiwanych w wielu zastosowaniach. Naturalne było, że podobnie stanie się w wypadku procesu magnetycznej wymiany anionowej, zwłaszcza że wcześniej absorbancja właściwa uzyskała status kluczowego parametru w ocenie koagulacji, czyli procesu aplikacyjnie blisko sytuowanego.

Boyer i wsp. [22] wymieniają absorbancję właściwą jako drugi, obok gęstości ładunku, użyteczny wskaźnik oceny jakościowej RWO, pozwalający na przewidywanie skuteczności usuwania składników organicznych przez wymianę anionową na proszkowej żywicy magnetycznej. W odróżnieniu od gęstości ładunku, która może podlegać różnicowaniu, w pewnym stopniu niezależnie od budowy cząsteczki (np. przez zmianę pH), SUVA jest wskaźnikiem odzwierciedlającym cechy strukturalne molekuł.

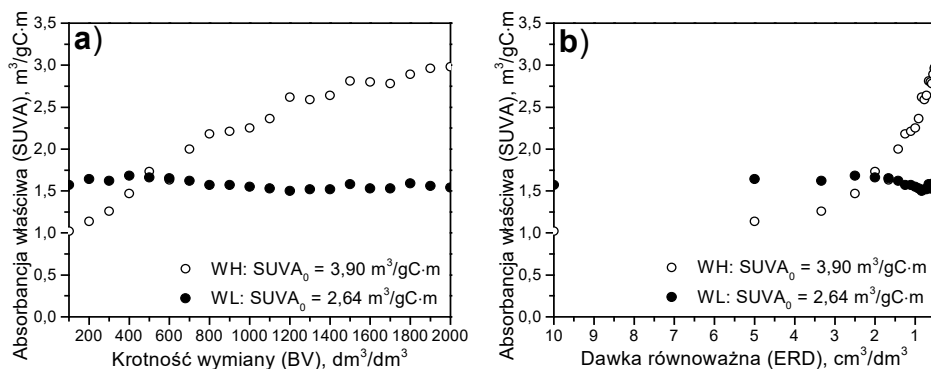
Boyer i Singer [22] zebrali dane z wielu testów naczyniowych [23, 185] prowadzonych dla wód o zróżnicowanych wartościach SUVA ( $1,4\text{--}4,5 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) wykazując pozytywną relację skuteczności usuwania RWO do wartości dawki żywicy oraz absorbancji właściwej. Zbliżone zależności uzyskano też w badaniach pilotowych [21, 26, 63]. W pracy [186] pokazano zestawienie danych doświadczalnych o jeszcze szerszym zakresie wartości SUVA ( $1,2\text{--}7,7 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) dowodzące, że skuteczność usuwania RWO z wód cechujących się mniejszymi wartościami absorbancji właściwej ( $< 2,0 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) jest przeciętnie o około 25% mniejsza niż dla wód o większych wartościach SUVA ( $> 3,0 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ). Jako wyjaśnienie tych wyników wskazano na większą koncentrację karboksylowych grup funkcyjnych w odniesieniu do jednego grama węgla zawartego w strukturach związków hydrofilowych [186]. Oznacza to, że związki hydrofilowe mogą w większym stopniu (w przeliczeniu na  $1 \text{ gC}$  związku) wyczerpywać pojemność jonitu i tym samym wykazywać mniejszą skuteczność usuwania RWO [186]. Inne uzasadnienie pojawia się u Bolto i wsp. [12], którzy uważają, że zwiększone powinowactwo silnie zasadowych żywic jonowymiennych do przeciwjonów



o charakterze hydrofobowym może wiązać się z budową centrów aktywnych jonitu, cechujących się relatywnie dużym rozmiarem oraz małą gęstością ładunku [45, 92]. Przeciwnie cechy stymulują z kolei aniony słabo zasadowe do usuwania frakcji hydrofilowej [12]. O tym, że preferencyjne usuwanie frakcji hydrofobowej jest zależne od cech użytego adsorbentu świadczy różnicowanie usuwania RWO oraz zmniejszenia wartości SUVA odnotowane przy zastosowaniu żywicy MIEX<sup>®</sup>Gold (więcej o tym adsorbencie w podrozdziale 9.1) w zestawieniu z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC, w testach obejmujących kilka źródeł wody [126].

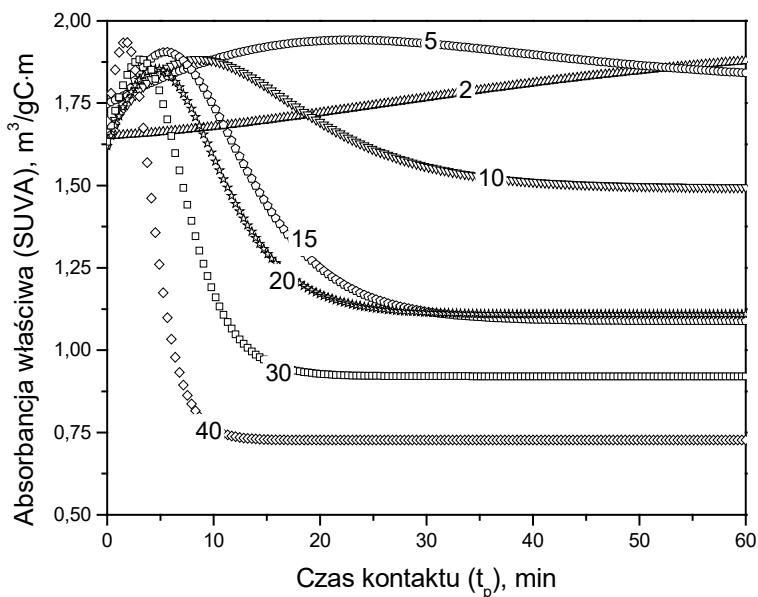
Wyjaśnienia te mają wyłącznie charakter spekulacyjny, ponieważ jak dotychczas nie udało się w sposób wiarygodny zidentyfikować jednoznacznego mechanizmu kształtowania opisanych relacji.

W tym miejscu warto podkreślić rozróżnienie między regułą lepszego usuwania RWO z wód o dużej wartości SUVA (wyjaśnienie Singera i wsp. [186]) oraz preferencyjnego usuwania frakcji RWO cechującej się dużą wartością SUVA (wyjaśnienie Bolto i wsp. [12]). Obie kwestie wydają się pokrewne, ale nie muszą być zbieżne. Dowodem na preferencyjne usuwanie frakcji hydrofobowej NMO jest większa wartość SUVA roztworu poregeneracyjnego (również większa gęstość ładunku) [128] lub zmniejszona wartość SUVA wody oczyszczonej [50–52, 128, 159, 180, 217], co można obserwować także przy udziale innych anionitów [3]. Od tej reguły zdarzają się wyjątki. Skrajnie duże wartości SUVA mogą świadczyć o obecności frakcji NMO wykraczającej wielkością mas cząsteczkowych poza zakres separacyjny procesu. Allpike i wsp. [4] zarejestrowali efekt zwiększenia wartości SUVA w wodzie oczyszczonej (z 5,7 do 7,1 m<sup>3</sup>/gC·m) z uwagi na duży udział frakcji NMO o masie cząsteczkowej istotnie przekraczającej 10 kDa. Koagulacja tej wody powodowała zmniejszenie wartości SUVA do 2,2 m<sup>3</sup>/gC·m [4].



Rys. 7.29. Dane eksperymentalne zmienności absorbancji właściwej w naczyniowym teście wielokrotnym dla dwóch źródeł wody (WH i WL) o dużej zawartości RWO (WH: 15,4 gC/m<sup>3</sup>; WL: 7,4 gC/m<sup>3</sup>) i zróżnicowanych wartościach SUVA w wodzie surowej (SUVA<sub>0</sub>), jako funkcja krotności wymiany (a) oraz dawki równoważnej (b)

Właściwości separacyjne adsorbentu są zależne nie tylko od jego budowy [12], ale również od warunków jego wykorzystania oraz stanu wysycenia pierwotnej pojemności adsorpcyjnej. Dane z rysunku 7.29 pokazują, że wraz z rosnącym obciążeniem żywicy udział usuwanej frakcji RWO o dużej wartości absorpcyjności właściwej może maleć (wzrost wartości SUVA wody oczyszczanej wraz z rosnącą wartością  $BV$  i malejącą wartością ERD w próbce WH) lub nie ulegać istotnym zmianom (względnie stałe wartości SUVA wody oczyszczanej wraz z rosnącą wartością  $BV$  i malejącą wartością ERD w próbce WL). Rysunek 7.29 jest zestawieniem jednostkowych wyników, których nie należy generalizować. Jednak pokazuje, że wiele analiz odnoszących się do działania świeżego adsorbentu, a takie dominują w literaturze, może nie znajdować potwierdzenia w pracy żywicy częściowo wysyczonej, która stanowi wypełnienie reaktorów działających w skali technicznej. Pokazuje też, że obok selektywnego usuwania substancji organicznych o dużej wartości SUVA możliwe jest też usuwanie zrównoważone. Mimo że w wypadku przytoczonych danych selektywne oraz zrównoważone usuwanie substancji organicznych o różnorodnych cechach dotyczyło odpowiednio wody o dużej oraz małej wartości absorpcyjności właściwej, to nie musi to być regułą. Również w kilku innych badaniach [20, 23, 96, 185] odnotowano zbliżone wartości SUVA w wodzie surowej i oczyszczonej, co potwierdza możliwość zrównoważonego, a nie selektywnego, usuwania substancji organicznych o różnych cechach strukturalnych.



Rys. 7.30. Krzywe aproksymujące wyniki testu kinetycznego w odniesieniu do absorpcyjności właściwej (SUVA) – liczby oznaczają wartości dawki żywicy wyrażone w  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$  [148]

Na podstawie badań kinetycznych (rys. 7.30) można wnosić, że w procesie usuwania makroanionów organicznych przez żywicę MIEX<sup>®</sup>DOC możliwe są wszystkie kierunki zmian wartości SUVA wody oczyszczanej. Pokazany wynik wskazuje jednak, że zmiany te cechują pewne prawidłowości. Po pierwsze, wartość SUVA zależy zarówno od dawki adsorbentu, jak i od czasu kontaktu. Po drugie, tendencja wzrostowa SUVA jest właściwa małym dawkom żywicy, gdy dawki większe, mimo możliwych chwilowych wzrostów, ostatecznie skutkują zmniejszeniem wartości absorbancji właściwej. Mała dawka adsorbentu oznacza większą konkurencję w dostępie do centrów aktywnych jonitu, którą zdają się wygrywać mobilne cząsteczki frakcji małocząsteczkowej. Po trzecie, w pierwszej fazie reakcji (mała wartość czasu kontaktu) żywica wiąże więcej węgla organicznego związanego ze strukturami chemicznymi o małej wartości SUVA. Obserwowany w tym czasie wzrost wartości absorbancji właściwej wody oczyszczonej jest tym wyraźniejszy, im większa jest dawka żywicy. Szybkość dyfuzji wydaje się być tym czynnikiem, który sprzyja większemu usuwaniu frakcji małocząsteczkowej w początkowej fazie kontaktu wody i żywicy. Jednak te z cząsteczek frakcji małocząsteczkowej, które nie związały się z żywicą na tym etapie, ustępują wiązaniu składników frakcji wielkocząsteczkowej przy dłuższym kontakcie. Szczegółową analizę zmienności wartości SUVA w procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej i jej uwarunkowań zaprezentowano w pracach [145, 148].

Wartości SUVA kojarzone są także z reaktywnością w procesach utleniania, a tym samym podatnością NMO na tworzenie ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji (UPU/UPD), w tym THM [142]. Według Hua i wsp. [86] prekursorami THM są frakcje NMO o różnych cechach, jednak organiczne substancje hydrofobowe odgrywają tu kluczową rolę. Z uwagi na stwierdzone powinowactwo żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC do wiązania frakcji hydrofobowej NMO, zastosowanie procesu skutkuje znaczącym ograniczeniem tworzenia UPU [50, 161, 162, 166, 187, 212, 214, 222]. Dotyczy to nie tylko THM, ale również kwasów halogenooctowych i wodzianu chloralu, a w mniejszym stopniu halogenoacetonitryli, halogenoketonów i chloropikryny [166]. Nie bez znaczenia jest też w tym kontekście efekt zmniejszenia wymaganej dawki środków dezynfekujących lub utleniających.

Poprzez preferencyjne usuwanie frakcji hydrofobowej NMO proces jest mniej skuteczny w usuwaniu biodegradowalnego rozpuszczonego węgla organicznego [220], jednak jego stosowanie wpływa pozytywnie na warunki stabilności wody w sieci wodociągowej [50, 221].

Pomimo wielu doniesień stwierdzających jednoznacznie pozytywne związki między dużą wartością SUVA a skutecznością usuwania NMO z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej, obecnie trudno uznać dyskusję na ten temat za zamkniętą. Za pewny dowód preferencyjnego usuwania substancji organicznych o dużej wartości SUVA trzeba uznać większą wartość absorbancji właściwej roztworu poregeneracyjnego niż wody surowej oraz oczyszczonej, co jest regułą. Jednak nie należy z góry zakładać, że w warunkach małych wartości SUVA proces będzie nieskuteczny,

jak również, że każda woda o dużej wartości SUVA będzie predestynowana do stosowania wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym. Istnieją przesłanki wskazujące, że wobec mniejszej zawartości składników organicznych o dużej wartości SUVA frakcje cechujące się mniejszą wartością absorpcji właściwej mogą być usuwane równie skutecznie. Trzeba brać po uwagę również i ten fakt, że usuwaniu podlegają te frakcje NMO, które są w wodzie obecne, zaś same metody rozróżniania tych frakcji są jeszcze ułomne.

### 7.11.5. Siła jonowa roztworu

Siła jonowa jest miarą oddziaływań międzyjonowych w roztworze. Jako wskaźnik charakterystyki oczyszczanej wody nie jest często dostrzegana. Jednak czynnik siły jonowej może być brany pod uwagę w ocenie zjawisk towarzyszących wielu procesom technologicznym oczyszczania wody, w których interakcje międzyjonowe wpływają na istotne właściwości roztworu lub wykorzystywanych materiałów. Można do nich zaliczyć koagulację, adsorpcję, a nawet separację membranową [11]. W oczywisty sposób szczególne znaczenie wiąże jednak czynnik siły jonowej z procesem wymiany jonowej.

Według Gao i wsp. [68] rosnąca siła jonowa roztworów zawierających substancje organiczne (kwasy fulwowe i humusowe) różnego pochodzenia koreluje ze wzrostem absorpcji próbki, a efekt ten jest potęgowany rosnącą wartością pH roztworu. Ponadto wartości siły jonowej wykazują też ścisłe związki ze współczynnikami opartymi na nachyleniu krzywej widma w zakresie 350–400 nm, co hipotetycznie wskazuje na możliwy efekt deprotonacji grup chromoforowych. Oznacza to, że siła jonowa roztworu oddziałuje na właściwości strukturalne substancji organicznych, a tym samym na ich podatność separacyjną w różnych procesach oczyszczania wody. W kontekście procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych kluczowe znaczenie ma wpływ na absorpcję NMO, której znaczenie opisano w podrozdziale 7.11.4.

Wpływ siły jonowej roztworu na usuwanie substancji organicznych w procesie magnetycznej wymiany anionowej nie jest w pełni jednoznaczny. Z jednej strony wzrost siły jonowej wiąże się z potencjalnie korzystnymi zmianami właściwości NMO [68], które mogą zwiększać jej podatność do wiązania z centrami aktywnymi jonitu [24]. Z drugiej zaś, większa wartość siły jonowej oznacza większą zawartość potencjalnie konkurencyjnych jonów w roztworze (podrozdział 7.11.6). Stąd w literaturze znaleźć można zarówno doniesienia dostrzegające pozytywne, jak i negatywne konotacje wobec dużej siły jonowej roztworu podczas usuwania NMO w procesie wymiany anionowej.

Boyer i Singer [24] odnotowali lepsze powinowactwo żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC do wiązania badanych substancji organicznych w efekcie zwiększenia siły jonowej roztworu przez dodatek jonów  $\text{HCO}_3^-$ . Możliwy negatywny wpływ większej zawartości wodorowęglanów nie został w tym wypadku potwierdzony. Inne prace [17, 20, 23]

dowodzą, że dla procesu jest korzystne, aby dużej absorbancji towarzyszyła możliwie mała wartość siły jonowej. Ponadto zauważono, że warunki dużej wartości SUVA przy małej sile anionowej roztworu mogą sprzyjać zrównoważonemu usuwaniu substancji organicznych wykazujących zróżnicowaną absorbancję w nadfiolecie [20, 21], o czym pisano w podrozdziale 7.11.4.

Wartość siły jonowej roztworu może też mieć znaczenie dla efektu regeneracji. Hu i wsp. [84] wysuwają hipotezę, że obserwowane różnice w desorpcji RWO podczas regeneracji żywicy MIEX<sup>®</sup> DOC równoważnymi dawkami NaHCO<sub>3</sub> i NaCl mogą wynikać z różnic siły jonowej, która wpływając na potencjał Donnana oddziałuje na warunki dyfuzji jonów.

### 7.11.6. Współwystępowanie innych anionów

Wody naturalne zawierają wiele domieszek, z których część to zdysocjowane substancje chemiczne w formie jonów. Wszystkie jony wykazują powinowactwo do materiałów jonowymiennych: kationy do kationitów, a aniony do anionitów. Usuwanie jonów przez jonity nie przebiega w ilościach równoważnych, lecz uwarunkowana jest selektywnością wymiennicza (podrozdział 4.6). Selektywność jest generalną cechą adsorpcji, ale w wypadku adsorpcji jonowymiennej ma szczególne znaczenie.

Konkurencja jonów roztworu w dążeniu do centrów aktywnych jonitu uwarunkowana jest jego selektywnością opisaną szeregiem wymiany oraz zawartością poszczególnych jonów w roztworze. Realna konkurencja anionów nieorganicznych w stosunku do makroanionów organicznych w procesie wymiany anionowej dotyczy zatem tych składników jonowych, które zajmują wysoką pozycję w szeregu wymiany i jednocześnie mają znaczący udział w puli anionów roztworu.

Głównym nieorganicznym składnikiem anionowym obecnym w niemal każdym źródle wody są aniony wodorowęglanowe (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), odpowiedzialne za zasadowość roztworu. Ponadto wody naturalne cechuje znacząca obecność chlorków (Cl<sup>-</sup>) i siarczanów(VI) (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>). W dalszej kolejności należałoby wymienić azotany(V) (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) i fosforany(V) (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>). Spośród wymienionych, najwyżej w szeregu wymiany notowane są fosforany(V) lub siarczany(VI) (podrozdział 4.6). Jednak większa zawartość siarczanów(VI) sprawia, że są one wskazywane jako główny konkurent makroanionów organicznych w procesie wymiany anionowej [20–22, 172], również w odniesieniu do innych anionitów [196]. W tym miejscu warto przypomnieć, że o ile aniony nieorganiczne mają ustaloną formę strukturalną, to cząsteczki NMO są pod tym względem zróżnicowane. W efekcie, niektóre frakcje NMO mogą przegrywać konkurencję z poszczególnymi anionami nieorganicznymi, gdy inne będą ją wygrywały. Oznacza to, że niezależnie od stwierdzanych prawidłowości, każde zastosowanie procesu może mieć swoje indywidualne uwarunkowania w tym względzie.

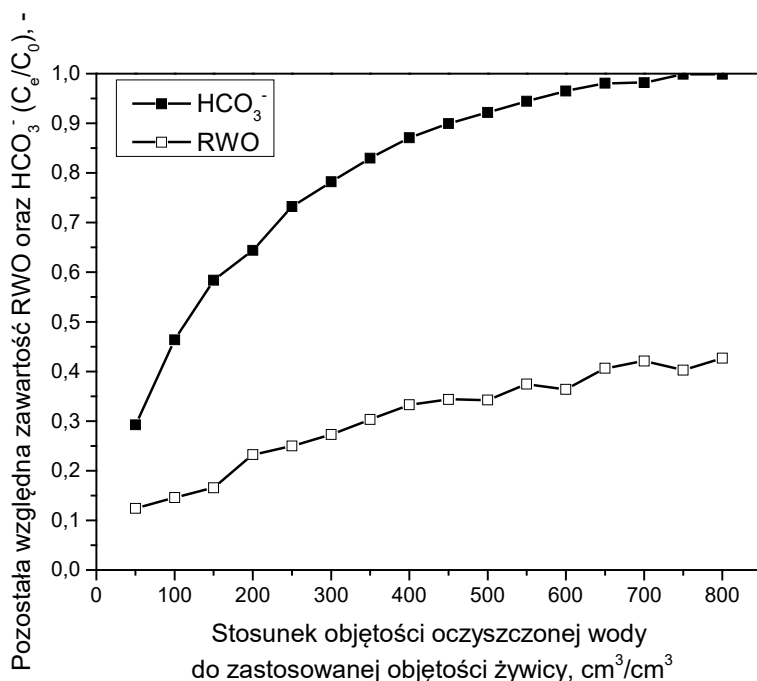
Negatywny wpływ dużej zawartości siarczanów(VI) ( $230\text{--}250\text{ g/m}^3$ ) na skuteczność usuwania RWO odnotował Singer z zespołem [187]. Boyer i Singer [21] stwierdzili, że nawet małe zawartości siarczanów(VI) ( $10\text{--}50\text{ g/m}^3$ ) mogą znacząco zmniejszyć usuwanie RWO (z 70 do 51%) w efekcie wzrostu ich stężenia (z 10 do  $50\text{ g/m}^3$ ). Z kolei Shorrock i Drage [180] nie stwierdzili znaczącego usuwania siarczanów(VI) z wody zawierającej  $120\text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ . Verdict i wsp. [203] sporządzili gramorównoważnikowy bilans anionów usuwanych w procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej. Pokazuje on, że przy relatywnie niewielkim usuwaniu siarczanów(VI) ( $\sim 9\%$ ) i znacznie większym usuwaniu OWO (42%) oraz zmniejszeniu absorbancji w  $\text{UV}_{254}$  (68%), to siarczany(VI) wykorzystują większą część pojemności wymiennej adsorbentu (68%), wobec 11% pojemności zajętej przez substancje organiczne. W podobnej analizie, którą przeprowadził Cromphout i wsp. [40] relacja ta była jak 60% do 14%. Analizując konkurencyjność anionów organicznych i mineralnych warto pamiętać, że dotyczy ona relacji dużych cząsteczek o małym ładunku jednostkowym do małych cząsteczek o dużym ładunku jednostkowym. Stąd znaczące usuwanie składników organicznych nie oznacza ich proporcjonalnego udziału w wykorzystaniu pojemności jonowymiennej adsorbentu.

W pracy [106] weryfikowano wpływ obecności głównych anionów nieorganicznych ( $\text{HCO}_3^-$ ;  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Cl}^-$ ;  $\text{NO}_3^-$ ) na skuteczność zmniejszenia barwy wody oraz absorbancji w  $\text{UV}_{254}$ , poprzez porównanie wyników testów kinetycznych przeprowadzonych dla podstawowego składu wody (przyjęto wartości odzwierciedlające typowy skład wody powierzchniowej w Polsce) oraz próbek o dwukrotnie powiększonej zawartości kolejnych anionów. Oceniano zarówno efekt usuwania poszczególnych anionów, jak i konsekwencje wywołane wzrostem zawartości każdego z nich. Spośród zatrzymywanych anionów nieorganicznych (z pominięciem chlorków z uwagi na ich funkcję współjonu) najskuteczniej były usuwane siarczany(VI) (98%) i to już przy małej dawce żywicy. Adsorbent w mniejszym stopniu usuwał azotany(V) (40–70%) oraz wodorowęglany (20–60%), których wiązanie wzrastało wraz z wartością dawki żywicy. Zwiększanie zawartości wymienionych anionów bardziej oddziaływało na zmniejszenie skuteczności obniżania absorbancji w  $\text{UV}_{254}$  niż barwy wody. Nie odnotowano wpływu zwiększonego stężenia azotanów(V), a wpływ pozostałych anionów układał się według szeregu:  $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ . Warto dodać, że przy odpowiednio dużym czasie kontaktu (60 min) podtrzymany był jedynie wyraźny wpływ wodorowęglanów, a wszystkie odnotowane zmiany wskaźników zawartości NMO były relatywnie małe.

W większości przypadków wodorowęglany są wymieniane jako składnik nie wnoszący znaczących oddziaływań konkurencyjnych wobec makroanionów organicznych [20, 24]. O tym, że jony  $\text{HCO}_3^-$  nie są dużą przeszkodą w usuwaniu RWO z wody świadczy też znacznie szybsze niż w wypadku NMO wyczerpywanie zdolności żywicy do ich separacji (rysunek 7.31).

W wypadku wielu potencjalnych zastosowań nawet ograniczona zdolność do usuwania niektórych anionów nieorganicznych uznawana jest za efekt korzystny, a nawet pożądaný. Dotyczy to przede wszystkim możliwości usuwania bromków [21, 70, 96, 161, 185, 221, 225]. Humbert i wsp. [87] stwierdzili możliwość znaczącego usuwania siarczanów(VI), azotanów(V) i bromków z wody naturalnej o dużej zawartości NMO i relatywnie małych stężeniach anionów nieorganicznych, przy czym azotany(V) i siarczany(VI) były usuwane niemal całkowicie. Bromki w tym zestawieniu są mało konkurencyjne (podrozdział 4.6), a wyczerpywanie zdolności ich separacji postępuje, podobnie jak w wypadku wodorowęglanów, nieporównanie szybciej niż w wypadku usuwania RWO [70]. W usuwaniu bromków lepiej sprawdzają się żywice anionowymienne o szkieletcie polisulfonowym [161].

Fosforany(V) nie są istotnym konkurentem dla innych anionów z uwagi na ich przeważnie małą zawartość, jednak ich obecność może powodować negatywne skutki innej natury niż konkurencyjna wymiana jonów. Wiązanie jonów  $\text{PO}_4^{3-}$  w materiale żywicy sprzyja formowaniu błony biologicznej, która może blokować dostęp do centrów aktywnych jonitu [104, 111].



Rys. 7.31. Usuwanie RWO oraz anionów wodorowęglanowych przy wzrastającym wysyceniu żywicy MIE<sup>X</sup>® DOC (dawka żywicy:  $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ; zawartość RWO i  $\text{HCO}_3^-$  w wodzie surowej, odpowiednio:  $7,48 \text{ mgC}/\text{dm}^3$  i  $30,81 \text{ mgC}/\text{dm}^3$ )

W procesach wymiany jonowej występowanie konkurencji jonów jest regułą. W jej efekcie jony wzajemnie ograniczają swoje wiązanie w materiale jonitu, co jest procesowo odbierane jako skutek niepożądany. Znane są jednak wypadki oddziaływań o pozytywnym wpływie na separację usuwanych składników. Kabsch-Korbutowicz [99] przywołuje przykład obecności anionów węglanów lub chlorków oraz mechanizm wzrostu skuteczności usuwania NMO, wynikający z wysalania makrocząsteczek organicznych, skutkującego ich dehydratacją [41].

### 7.11.7. Temperatura

Temperatura jest jednym z tych parametrów, które obok wartości pH roztworu, są zawsze wymieniane w grupie czynników oddziałujących na przebieg każdego z procesów wykorzystywanych w oczyszczaniu wody. Wartością temperatury uwarunkowane są zarówno właściwości fizyczne (np. stan równowagi gazowej), chemiczne (np. rozpuszczalność wielu substancji i szybkość reakcji chemicznej), jak i biologiczne (np. wzrost biomasy i jej zróżnicowanie) oczyszczanej wody. Wartość temperatury wpływa zarówno na właściwości wody jako substancji chemicznej i rozpuszczalnika [32, 200], jak i zawartych w niej składników oraz materiałów wykorzystywanych w oczyszczaniu wody. W kontekście stosowania szeroko rozumianych procesów adsorpcji, temperatura ma wpływ na uwarunkowane parametrami termodynamiki oddziaływania adsorptyw–adsorbent właściwości transportowe układu adsorpcyjnego oraz stan równowagi adsorpcji [29, 39, 176].

Procesy oczyszczania wody powierzchniowej są prowadzone w warunkach zmiennych wartości temperatury, powiązanych z uwarunkowaniami klimatycznymi oraz następstwem pór roku. W Polsce letnia temperatura ujmowanej wody może sięgać 30°C, gdy późną zimą spada do wartości bliskich 0°C, a nawet przechodzi w stan cieczy przechłodzonej.

Większość doświadczeń z procesem wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych pochodzi z badań laboratoryjnych prowadzonych w temperaturze pokojowej, a aspekt wpływu temperatury nie jest chętnie podejmowanym przedmiotem badań. W pracy [87] zwrócono uwagę na znaczenie temperatury procesu (zakres 6–36°C) dla kinetyki usuwania NMO przy wykorzystaniu żywicy MIEX®DOC. Wzrost szybkości reakcji oraz, w mniejszym stopniu, skuteczności usuwania RWO, obserwowano przede wszystkim przy zwiększeniu temperatury w zakresie 26–36°C. Bardziej równomiernie rozłożony wzrost szybkości dotyczył wskaźnika absorbancji w UV<sub>254</sub>, którego wartość powiązana jest z zawartością frakcji hydrofobowej NMO. Według autorów [87] miałyby to potwierdzać większą wrażliwość na zmiany temperatury mechanizmu adsorpcji fizycznej niż w wypadku wymiany jonowej [31].



Przy bardziej systemowym podejściu do tego zagadnienia [5] zauważono negatywny wpływ niskiej temperatury oczyszczanej wody (1°C) na skuteczność procesu magnetycznej wymiany anionowej w każdym z analizowanych aspektów, tj. w odniesieniu do zmniejszenia wartości wskaźników RWO i UV<sub>254</sub> oraz potencjału tworzenia THM i HAA. Biorąc po uwagę skalę możliwego wpływu temperatury na skuteczność procesu odnotowaną w pracach [5, 87] można stwierdzić, że pozostaje ona całkowicie w zasięgu możliwości regulacyjnych metody bazujących na jej parametrach procesowych.

### 7.11.8. Podsumowanie

Kluczowym czynnikiem podatności zróżnicowanych chemicznie składników NMO na usuwanie z roztworu poprzez wymianę anionową jest obecność w cząsteczkach związków organicznych zdysocjowanych grup funkcyjnych o charakterze kwasowym. Tworzą one pulę substancji organicznych stanowiących potencjalny substrat procesu. Zyskuje ona znaczenie technologiczne, o ile jej udział w ogólnej zawartości NMO jest znaczący, co w wypadku wód naturalnych jest regułą.

W usuwaniu makroanionów organicznych w procesie wymiany anionowej jest obserwowany wpływ wielu czynników związanych z charakterystyką oczyszczanego medium. Zapewne żaden z nich nie jest wiodący w znaczeniu uniwersalnym. Jednak analizując poszczególne przypadki można wnioskować o preferencyjnym usuwaniu frakcji NMO o podwyższonej absorpcji w UV (duża wartość SUVA), dużej gęstości ładunku i limitowanym zakresie wielkości cząsteczek. Znaczenie wartości pH roztworu wynika przede wszystkim z wpływu na stopień dysocjacji grup funkcyjnych NMO oraz gęstość ładunku. Spośród innych anionów zawartych w wodach działanie konkurencyjne wobec usuwania składników organicznych dotyczy przede wszystkim siarczanów(VI). Czynniki siły jonowej oraz temperatury, choć warte odnotowania, zdają się mieć znaczenie drugorzędne.

Ponieważ wskazane czynniki działają ze zróżnicowaną intensywnością, to ich znaczenie w poszczególnych przypadkach również jest zróżnicowane. Zależności między nimi wydają się na tyle złożone, że trudno o wygenerowanie ich jednoznacznego obrazu. Obok zawartości oraz charakterystyki jakościowej NMO, duże znaczenie procesowe ma także stan samego adsorbentu, w tym stopień jego wysycenia. Pewien brak jednoznaczności w opisie podatności NMO na usuwanie w procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej może też wskazywać, że czynnik decydujący nie został jeszcze poprawnie zdefiniowany, a może taki w ogóle nie istnieje. Stan ten uzasadnia potrzebę prowadzenia doświadczalnej weryfikacji metody nie tylko w zakresie doboru wartości pierwotnych i wtórnych parametrów procesowych, ale także jako diagnozy roli poszczególnych uwarunkowań zewnętrznych jej stosowania.

## 7.12. Warunki mieszania

Skuteczny kontakt z substratami procesu to nie tylko kwestia samego materiału adsorbpcyjnego i jego właściwości, ale również optymalnej dystrybucji adsorbentu w reaktorze. W wypadku adsorbentów proszkowych rozkład ich ziaren w reaktorze zależy od sposobu oraz intensywności mieszania. W odniesieniu do materiału o właściwościach magnetycznych aspekt ten nabiera szczególnego znaczenia z uwagi na naturalną tendencję do łączenia granул, która ogranicza pozytywny efekt rozproszenia i dostępności powierzchni dyfuzji. Ceną za dobre właściwości aglomeracyjne ziaren są trudności z ich równomiernym rozmieszczeniem w przestrzeni reaktora. Mieszanie zawartości reaktora jest sposobem przeciwdziałania tendencjom aglomeracyjnym, które w fazie reakcji są niepożądane.

W praktyce wykorzystywane są dwa sposoby mieszania zawartości reaktorów z żywicą magnetyczną. Jest to sposób mechaniczny lub hydrauliczny. Mogą być one także stosowane jednocześnie. Mieszanie mechaniczne może być oparte na użyciu mieszadeł, pomp zanurzonych w komorze kontaktu wody i żywicy lub realizowane poprzez system sprężonego gazu rozprowadzonego w formie pęcherzyków [206]. Mieszanie hydrauliczne wykorzystuje do rozproszenia żywicy ruch strugi wody zasilającej reaktor. Potencjalnie istnieje też możliwość wykorzystania w tym celu sił pola magnetycznego. Tylko nieliczne prace badawcze odnoszą się do zagadnienia wpływu sposobu oraz intensywności mieszania na skuteczność usuwania zanieczyszczeń w procesie magnetycznej wymiany anionowej.

### 7.12.1. Mieszanie mechaniczne

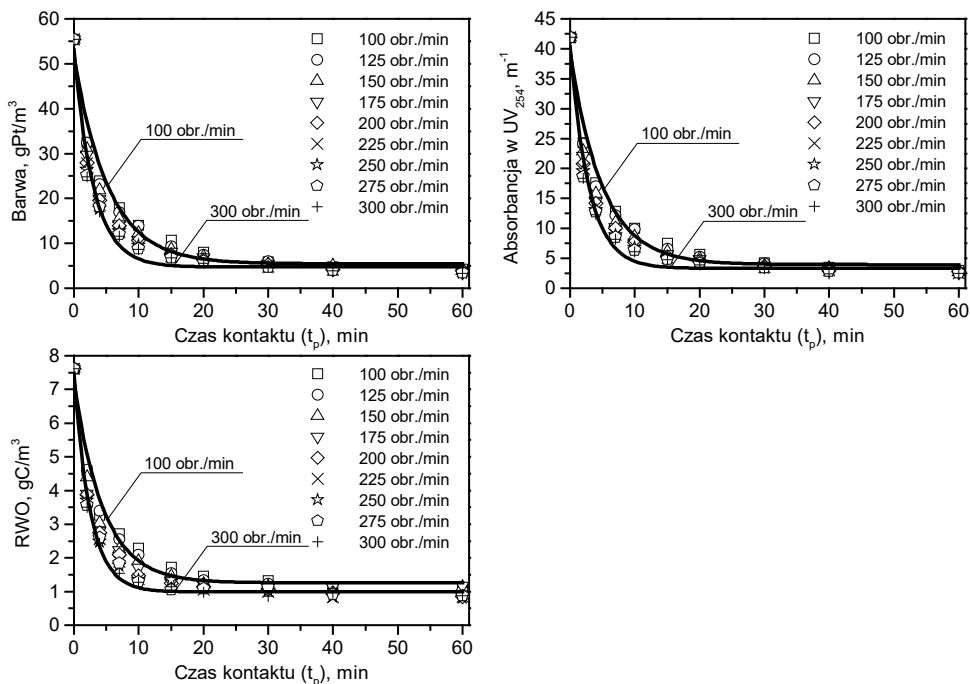
Rozpraszenie żywicy oparte wyłącznie na mieszaniu mechanicznym wykorzystano w komorze reakcji reaktora dwustopniowego. W reaktorze jednostopniowym rozpraszenie adsorbentu ma charakter bardziej złożony.

Do tych nielicznych prac, analizujących aspekt mieszania mechanicznego, należą trzy opracowania, które ukazały się w 2012 roku [46, 47, 146]. Ich autorzy wychodzą z założenia, że odpowiednim kryterium oceny skuteczności mieszania jest wartość adsorpcji substratów procesu oceniana przy zróżnicowanej intensywności mieszania zawartości reaktora. W badaniach korzystano z procedury naczyniowego testu kinetycznego. W dwóch pierwszych publikacjach, których autorami był Ding z zespołem, korzystano z modelowych roztworów jednoskładnikowych zawierających substrat procesu w postaci kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [47], który jest szeroko stosowanym herbicydem, lub bromków [46]. W trzeciej autorskiej publikacji [146] skorzystano z naturalnych substancji organicznych pochodzenia torfowiskowego. Ding [46, 47] analizował jedną próbkę wody dla każdej wartości intensywności mieszania. Miał zatem możliwość porównywania po jednej danej z każdego testu. Pomijając próbkę wody

surowej, w ramach pracy [146] gromadzono po 9 próbek wody w każdym teście kinetycznym. Dzięki temu istniała możliwość oceny wpływu intensywności mieszania zarówno na wartość adsorpcji, jak i na kinetykę reakcji wymiany.

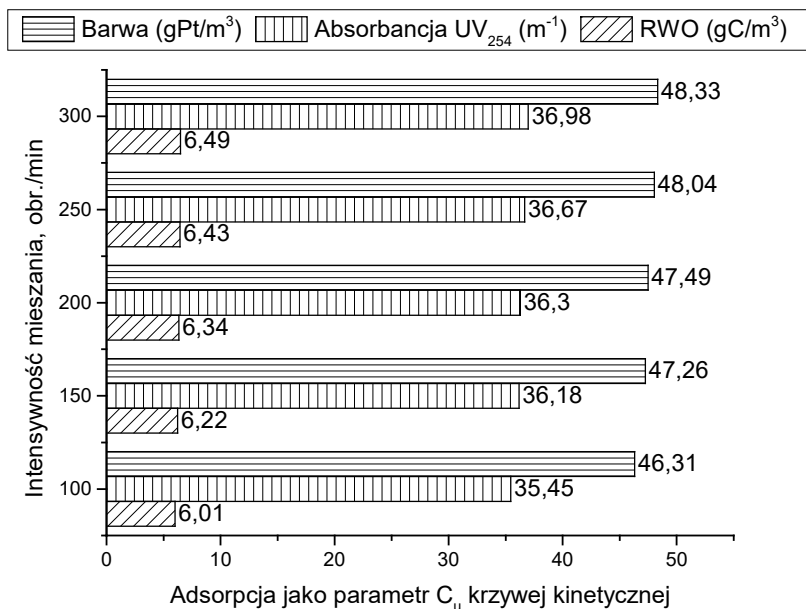
Ding [46, 47] pracował z dawką żywicy  $1 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  i stwierdził, że wzrost intensywności mieszania stymuluje zwiększenie usuwania substratu aż do przekroczenia wartości granicznej, poza którą adsorpcja pozostaje stała. Uzyskane wartości graniczne intensywności mieszania, wyrażonej przez prędkość obrotową mieszadła, to 150 obr./min dla kwasu 2,4-dichlorofenoksyoctowego [47] oraz 100 obr./min dla usuwania bromków [46]. Zakres wpływu intensywności mieszania na skuteczność adsorpcji był wyraźnie zauważalny. Przyjmując za 100% adsorpcję osiąganą przy granicznej prędkości obrotowej, minimalne usuwanie przy najmniejszej ze stosowanych wartości prędkości obrotowej (50 obr./min), wyniosło odpowiednio 82% dla herbicydu oraz 71% dla bromków.

W autorskiej pracy [146] posłużono się dawką żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$  oraz zakresem prędkości obrotowych mieszadła 100–300 obr./min (co 25 obr./min). Mniejsze obroty nie zapewniały równomiernego rozproszenia żywicy w reaktorze. Większe znajdowały się poza zakresem flokulatora. Ponadto przy 300 obr./min w naczyniu obserwowano już duży lej depresyjny wokół osi mieszadła, co czyniło dalsze zwiększanie obrotów bezzasadnym.

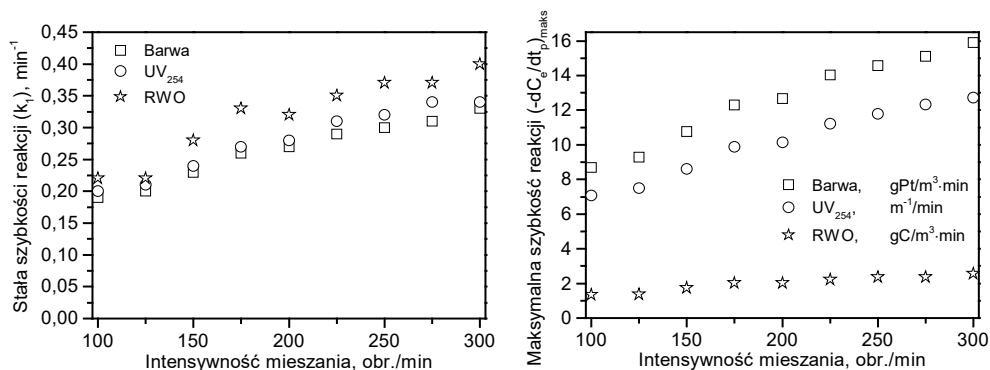


Rys. 7.32. Wyniki testów kinetycznych przy zmiennej intensywności mieszania (dawka żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , dane zaczerpnięte z pracy [146])

Uzyskane dane pozwoliły na wyznaczenie krzywych kinetycznych, opisanych równaniem reakcji pseudo-pierwszego rzędu (rys. 7.32), których układ wskazywał na wzrastające, wraz z intensyfikacją mieszania, możliwości adsorpcji. W mniejszym stopniu dotyczyło to samej wartości adsorpcji, a w znacznie większym szybkości usuwania substratów. Uzyskiwane końcowe wartości barwy, absorbancji przy 254 nm oraz RWO różniły się nieznacznie (rys. 7.33), jednak w całym zakresie badanych prędkości obrotowych mieszadła wykazywały tendencję malejącą, a tym samym brak wyraźnej stabilizacji, stwierdzonej w pracach [46, 47]. W wypadku RWO między prędkościami obrotowymi 50 a 300 obr./min była to zmiana o około  $0,5 \text{ gC/m}^3$ , czyli 6,5% zawartości RWO w wodzie surowej. Znacząco większy był wpływ intensywności mieszania na szybkość usuwania substratów procesu (rys. 7.34). Odnosząc się do typowej prędkości obrotowej mieszadła, wykorzystywanej w testach naczyniowych (150 obr./min) stwierdzono, że wyznaczona według równania (7.59) wartość początkowej (maksymalnej) szybkości reakcji malała wraz ze zmniejszaniem intensywności mieszania (do 100 obr./min) o 20–30%, w zależności od wskaźnika oceny zawartości substancji organicznych w wodzie. Biorąc natomiast pod uwagę wzrost intensywności mieszania ponad wartość standardową (do 300 obr./min) stwierdzono wzrost maksymalnej szybkości reakcji o około 50%. W całym badanym przedziale prędkości obrotowych mieszadła oznaczało to zakres zmian szybkości reakcji sięgający 80–90%.



Rys. 7.33. Wpływ intensywności mieszania na wartości adsorpcji NMO charakteryzowane wskaźnikami barwy, absorbancji przy 254 nm oraz RWO (dawka żywiczy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , dane zaczerpnięte z pracy [146])

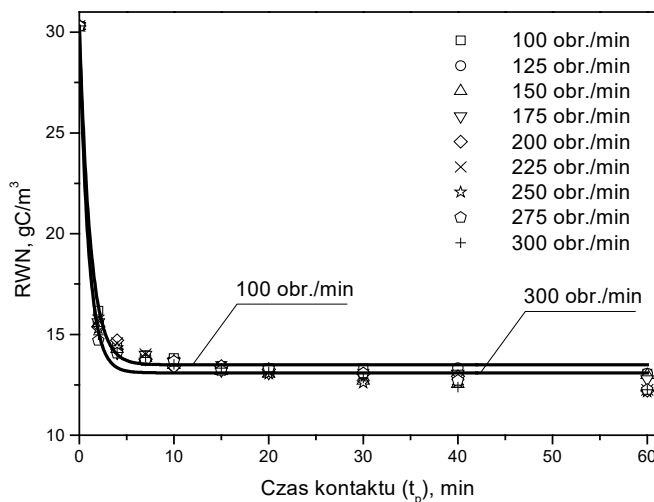


Rys. 7.34. Wpływ intensywności mieszania na szybkość usuwania substratu organicznego: wartości stałej szybkości reakcji  $k_1$  oraz początkowej maksymalnej szybkości usuwania substratu (dawka żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , dane zaczerpnięte z pracy [146])

Szybkości reakcji oraz jej zmienność mają praktyczne znaczenie w przebiegu procesu wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych. Duża szybkość usuwania substratów jest głównym wyróżnikiem adsorbentów proszkowych oraz główną przesłanką w dążeniu do poprawy zdolności separacji granul poprzez wprowadzenie w ich struktury komponentu magnetycznego. W początkowej fazie kontaktu wody i żywicy szybkość reakcji jest największa. Nie ma też prostego (np. liniowego) przełożenia na czas ustalania równowagi adsorpcji czy wykorzystywane w praktyce wartości czasu kontaktu w reaktorze. Nie ma natomiast wątpliwości, że większa początkowa szybkość reakcji oznacza krótszy czas dochodzenia do określonej wartości stężenia pozostałego, a zmiana tego stężenia jest zgodna z opisem kinetyki reakcji. Jeśli wziąć także pod uwagę, że realne szybkości usuwania substratu zależą od wartości dawki równoważnej, której wartość jest wielokrotnie mniejsza od dawki żywicy, to dysponowanie prostymi metodami umożliwiającymi nawet małe zwiększenie szybkości reakcji może okazać się cenne. Trzeba też mieć świadomość, że reaktory eksploatowane w skali technicznej mają ustalone objętości, a zwiększenie ich wydajności separacyjnej (nie hydraulicznej) jest możliwe poprzez odpowiednie zmiany wartości parametrów dawki żywicy i/lub krotności wymiany (jest to równorzędne ze stosowną zmianą wartości dawki równoważnej). Jednak stopień złożoności technologicznej oraz koszty eksploatacyjne takiej operacji będą zawsze większe niż w wypadku zwiększenia intensywności mieszania, oczywiście pod warunkiem, że takie zwiększenie jest technicznie możliwe. Ilustruje to przykład przywołany w autorskiej pracy [146]. Otóż podobny wzrost początkowej szybkości reakcji (60%), jak w wypadku zwiększenia prędkości obrotowej mieszadła z 150 do 300 obr./min, uzyskano poprzez zwiększenie wartości dawki równoważnej z 2 do  $3 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ . Jednak ta ostatnia operacja wymaga, przy zachowaniu zawartości żywicy w reaktorze, proporcjonalnego zwiększenia stopnia (procentu) regeneracji ( $R$ ), czyli o 50% w stosunku do wartości poprzedniej [146]. W wypadku

reaktora dwustopniowego efekt taki można osiągnąć również poprzez adekwatne zwiększenie zawartości żywicy w komorze reakcji, przy zachowaniu niezmięnionej wartości  $R$ . Oba działania mają jednak ten sam skutek w postaci większej objętości żywicy trafiającej do zbiornika regeneracji w jednostce czasu.

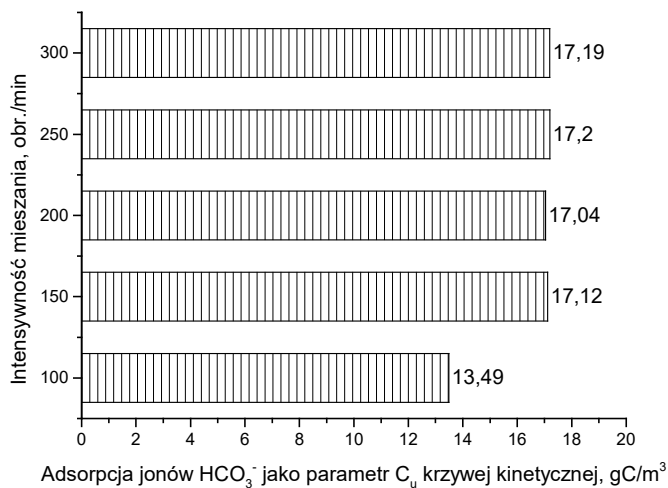
Niepublikowane dotychczas dane, dotyczące usuwania dominującego w badanej wodzie substratu nieorganicznego, którym były aniony wodorowęglanowe (rys. 7.35–7.37) wskazują, że charakter wpływu intensywności mieszania na usuwanie składników wody zależy również od natury wiążanego substratu. Małe jony  $\text{HCO}_3^-$  dyfundują szybciej niż makroaniony NMO. Najwyraźniej czynniki ograniczające dyfuzję małych jonów nieorganicznych są mniej wrażliwe na różnice w intensywności mieszania. Comstok i Boyer [35] mogą być w błędzie twierdząc, że skoro nie obserwowali wpływu intensywności mieszania (zakres: 100–250 obr./min) na kinetykę usuwania bromków, to nie powinna ona też wpływać na usuwanie składników organicznych.



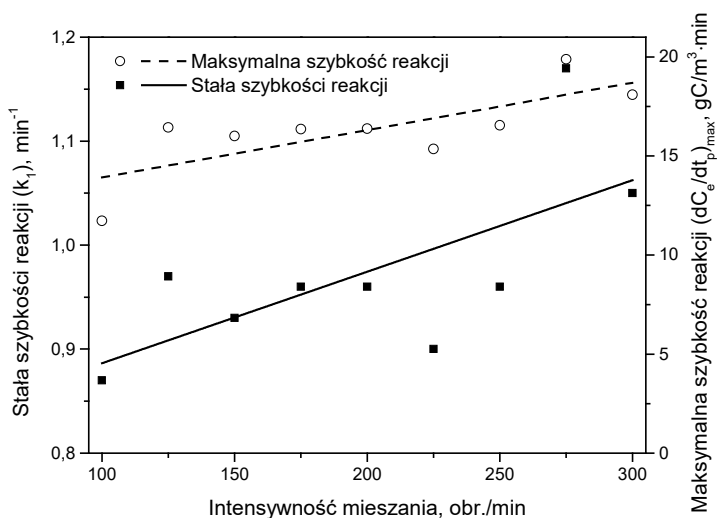
Rys. 7.35. Wyniki usuwania rozpuszczonego węgla nieorganicznego (RWN) w testach kinetycznych przy zmiennej intensywności mieszania (dawka żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ,  $\text{pH} = 7,7$ )

Zarówno substancje organiczne, jak i wodorowęglany zawierają węgiel, a rysunki 7.34 i 7.37 ilustrują maksymalne szybkości usuwania tych składników odniesione do zawartego w nich węgla. Wyniki pochodzą z tego samego doświadczenia, a ich porównanie wskazuje na istotnie większą szybkość (porównano szybkości maksymalne) usuwania węgla zawartego w wodorowęglanach. W połowie zakresu badanych intensywności mieszania (200 obr./min) usuwanie rozpuszczonego węgla nieorganicznego (RWN) przebiega ponad sześciokrotnie szybciej niż usuwanie RWO, mimo że udział węgla w cząsteczce wodorowęglanów jest znacząco mniejszy niż w cząsteczkach

związków organicznych. Tak silna konkurencyjność jonów  $\text{HCO}_3^-$  wobec usuwania makroanionów organicznych dotyczy jednak świeżego adsorbentu i nie jest obserwowana w warunkach żywicy częściowo wysyconej (taka jest zawarta w reaktorach), o czym szerzej była mowa w podrozdziale 7.11.6.



Rys. 7.36. Wpływ intensywności mieszania na wartości adsorpcji RWN (dawka żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ,  $\text{pH} = 7,7$ )

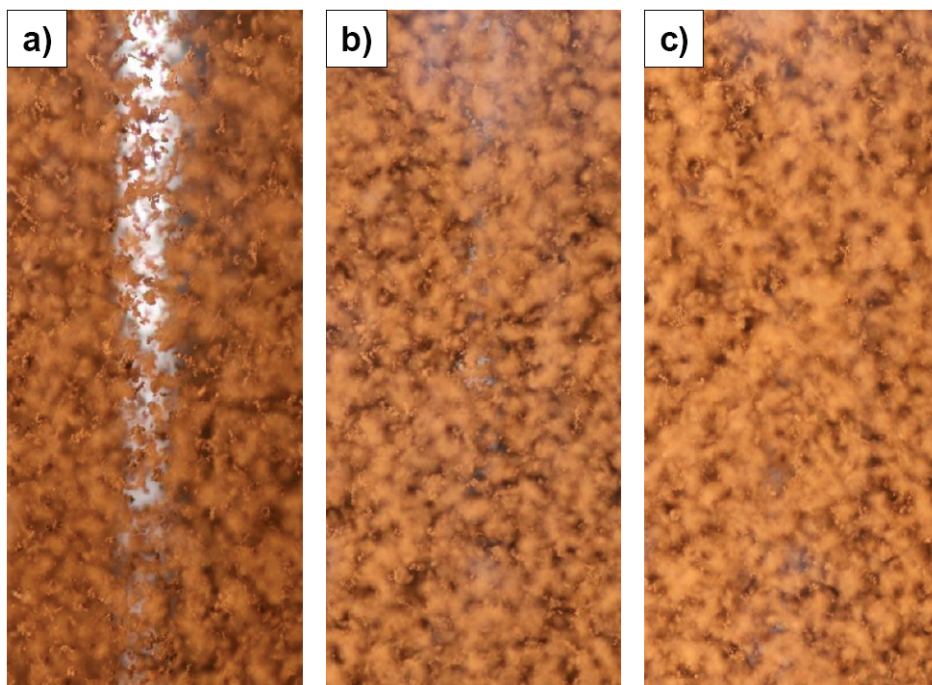


Rys. 7.37. Wpływ intensywności mieszania na szybkość usuwania substratu nieorganicznego w formie jonów  $\text{HCO}_3^-$  (RWN): wartości stałej szybkości reakcji  $k_1$  oraz początkowej maksymalnej szybkości usuwania substratu (dawka żywicy  $10 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ,  $\text{pH} = 7,7$ )

Ding i wsp. [47] dostrzegają trzy możliwe mechanizmy wpływu intensywności mieszania na wartość adsorpcji:

- zmniejszenie grubości filmu granicznego przy powierzchni granул jonitu, będące skutkiem zwiększonej intensywności mieszania, zwiększa dostęp substratu do powierzchni adsorbentu [44],
- większe obroty mieszadła zwiększają turbulencje, które zapewniają lepszy kontakt fazy ciekłej i stałej w reaktorze [107]; w tym kontekście w pracy [146] zauważono, że w efekcie tych turbulencji rośnie również częstość zderzeń,
- intensyfikacja mieszania powoduje rozbicie aglomeratów skupiających magnetyczne ziarna żywicy, tym samym rośnie stosunek powierzchni do objętości aglomeratu, co zwiększa usuwanie substratu; w tym kontekście w pracy [146] dodano, że rozdrobnienie powoduje też skrócenie dystansu między cząsteczkami substratu a fazą stałą jonitu oraz również wzrost częstości zderzeń.

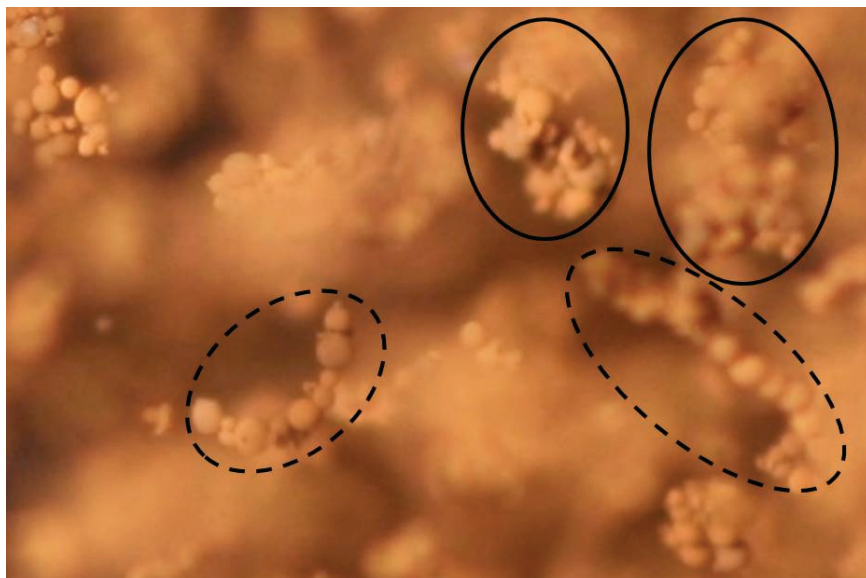
Trzeci z wymienionych mechanizmów, jako jedyny, może być weryfikowany wizualnie. Zdjęcia zawartości reaktora o przekroju prostokątnym i pojemności 2 dm<sup>3</sup> pokazały, że rozproszenie granул żywicy wzrasta wraz rosnącą prędkością obrotową



Rys. 7.38. Porównanie obrazów fotograficznych reaktora z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC (dawka: 20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) przy prędkościach obrotowych mieszadła:  
a – 60 obr./min (w tle widoczny wałek mieszadła), b – 100 obr./min (słabo widoczny wałek mieszadła),  
c – 150 obr./min (wałek mieszadła prawie niewidoczny)



mieszadła. Na kolejnych fotografiach (rys. 7.38), wykonanych przy identycznych ustawieniach aparatu oraz takim samym oświetleniu, widać jak zwiększające się rozproszenie żywicy stopniowo przesłania umieszczony centralnie wałek mieszadła. Mikrosfery adsorbentu nigdy nie przyjmują formy całkowicie rozproszonej. Łączą się w skupiska o zróżnicowanej geometrii przestrzennej. Wyróżnić można dwie dominujące formy: skupioną oraz łańcuchową (rys. 7.39). Praktycznie nie obserwuje się pojedynczych granул jonitu. Formowaniu skupisk wyraźnie sprzyja znaczne zróżnicowanie wielkości granул. Mniejsze mikrosfery gromadzą się wokół jednej lub kilku większych. Wypełniają też przestrzenie powstałe na styku dużych granул. Największe skupiska osiągają wielkości o liniowych wymiarach sięgających dziesięciu średnic pojedynczej granuli.



Rys. 7.39. Charakterystyczne skupiska mikrosfer żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC w postaci form skupionych (linia ciągła) różnych wielkości oraz form łańcuchowych (linia przerywana)

W jednej z wczesnych publikacji poświęconych omawianemu procesowi Slunjski i wsp. [190] stwierdzili, że zjawisko łączenia granул w większe aglomeraty nie jest korzystne dla szybkości oraz wydajności usuwania substratów, ponieważ utrudnia im dostęp do powierzchni adsorbentu. Oznacza to, że obecne w nauce dążenia do większej unifikacji wielkości granул adsorbentów magnetycznych, które już dzisiaj udaje się osiągać [112, 122, 198, 230], mają swoje uzasadnienie.

Przedstawione dane nie mogą być przeniesione wprost do stosowania w reaktorach skali technicznej. O intensywności mieszania nie decyduje bowiem wyłącznie prędkość obrotowa mieszadła, lecz suma czynników charakteryzujących hydraulikę reaktora, do których zaliczyć trzeba również:

- kształt reaktora,
- kształt, wielkość, liczbę i rozmieszczenie mieszadeł,
- rozwiązania przepływu wody przez reaktor.

Można natomiast dokonać uogólnienia stwierdzając, że intensywność mieszania mechanicznego jest parametrem, który podlega optymalizacji, a równomierne rozprzaskanie żywicy w reaktorze nie jest jej jedynym kryterium.

Slunjski i wsp. [190] zaprezentowali odmienną opinię. Ich zdaniem pełne rozproszenie żywicy w komorze reakcji nie jest potrzebne, ponieważ zmiany prędkości obrotowej mieszadła w małym stopniu wpływają na skuteczność usuwania zanieczyszczeń. Stwierdzili ponadto, że oddziaływania magnetyczne mikrosfer jonitu są ograniczone do bardzo małych odległości, co pozwala na ich wystarczające rozpraszanie z użyciem stosunkowo mało intensywnego mieszania. Wnioski te dotyczyły zawartości żywicy w zakresie 5–10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>. Zaprezentowane wyniki nie są jednak w pełni przekonujące. Obejmują wąski zakres intensywności mieszania, nie odnoszą się do kinetyki reakcji wymiany i nie nawiązują do jakichkolwiek obserwacji dotyczących stopnia rozproszenia granul adsorbentu. Zgodzić należy się jednak z pośrednio zaprezentowaną w pracy [190] tezą, że siła oddziaływania magnetycznego granul powinna być „wyważona” tak, aby z jednej strony nie utrudniała nadmiernie rozpraszania żywicy w komorze reakcji, a z drugiej stymulowała szybką separację na etapie sedymentacji.

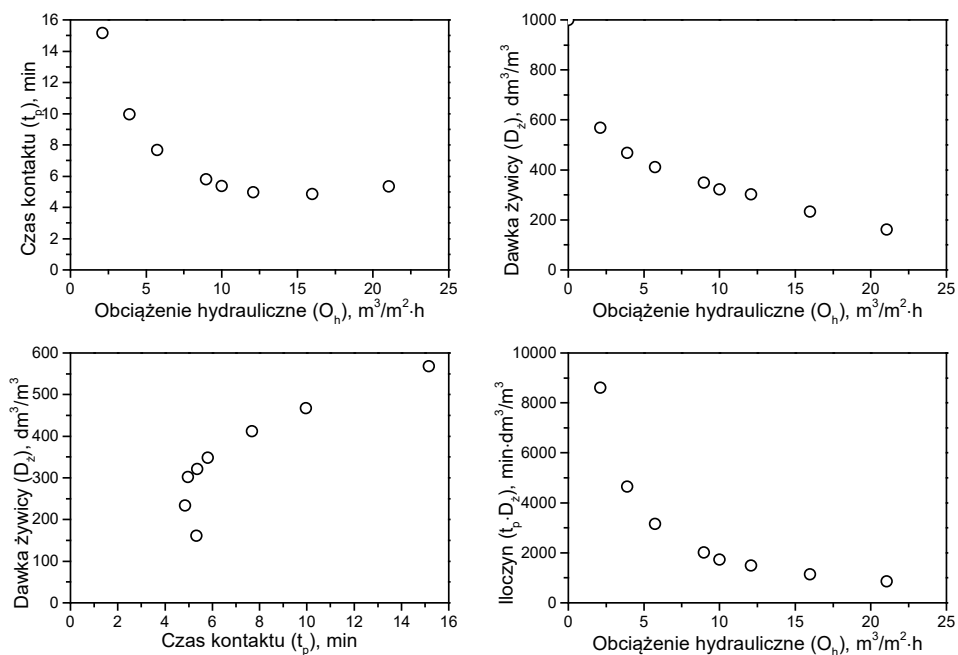
Zastosowanie mieszania mechanicznego umożliwia pełną swobodę kształtowania pozostałych parametrów procesu, ponieważ nie istnieją bezpośrednie powiązania między nimi. Tej tezy nie można już jednak odnieść do sposobu mieszania hydraulicznego.

### 7.12.2. Mieszanie hydrauliczne

Sposób mieszania hydraulicznego wykorzystywany jest przede wszystkim w reaktorze z wypełnieniem fluidalnym, gdzie w klasycznym układzie stanowi jedyny mechanizm rozpraszania adsorbentu w komorze reakcji. Adsorbent jest rozpraszany i utrzymywany w stanie zawieszonym w toni wodnej poprzez oddziaływanie siły generowanej przez wznoszący strumień wody, która pozostaje w równowadze z siłą opadania ziaren adsorbentu wynikającą z grawitacji. Intensywność mieszania oraz koncentracja adsorbentu i czas kontaktu z przepływającą wodą uwarunkowane są wówczas wartością obciążenia hydraulicznego powierzchni reaktora.

Zgodnie z przyjętymi założeniami odmierzania dawki żywicy magnetycznej w formie suspensji wodnej jej zawartość spoczynkowa (w warunkach braku przepływu wznoszącego) wynosi 1000 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>. Fluidyzacja następuje po przekroczeniu granicznej wartości obciążenia hydraulicznego reaktora. Przy mniejszych wartościach obciążenia hydraulicznego woda podawana do reaktora podlega filtracji przez statyczną warstwę jonitu. Fluidyzacja powoduje ekspansję warstwy spoczynkowej, przez co wzrastają wysokość warstwy żywicy i objętość reaktora zajęta przez adsorbent. Tym

samym zmniejszeniu ulega pierwotna koncentracja żywicy w reaktorze (poniżej wartości  $1000 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ ), przy niezmienionej ilości adsorbentu. Utrzymanie warstwy fluidalnej jest możliwe do wartości obciążenia hydraulicznego powodującej jej rozmycie. Wówczas następuje zerwanie ciągłości warstwy, co poprzez osłabienie oddziaływań magnetycznych bardziej odległych od siebie granул może też prowadzić do wynoszenia adsorbentu z reaktora. Zakres granicznych dla fluidyzacji wartości obciążenia hydraulicznego wyznaczono w badaniach laboratoryjnych (reaktor o średnicy 1,4 cm) na  $2,0\text{--}\sim 21,0 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$ .



Rys. 7.40. Podstawowe zależności pomiędzy czasem kontaktu ( $t_p$ ), dawką żywicy ( $D_z$ ) oraz wartością ich iloczynu ( $t_p \cdot D_z$ ) wynikające z wartości obciążenia hydraulicznego reaktora fluidalnego z magnetyczną żywicą anionowymienną MIEX<sup>®</sup> DOC (wysokość warstwy spoczynkowej żywicy: 30,2 cm, średnica reaktora: 1,4 cm)

Specyfiką reaktora fluidalnego procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych jest związanie wartości dawki żywicy oraz czasu kontaktu z wartością obciążenia hydraulicznego komory reakcji. Powiązania takie nie występują w innych systemach reaktorowych tego procesu. Zakresy wartości oraz podstawowe zależności wymienionych parametrów ilustruje rysunek 7.40. Odnotowane wartości czasu kontaktu ( $t_p$ ) mieszczą się między typowymi dla reaktorów typu HR (małe wartości) oraz reaktorów typu DS (duże wartości). Wartości dawki (koncentracji) żywicy ( $D_z$ ) są ekstremalnie duże, większe niż wypadku reaktora typu HR. Dopie-

ro duże (na granicy rozmycia warstwy fluidalnej) obciążenia hydrauliczne powierzchni komory reakcji zbliżają wartości dawki żywicy do zakresu charakterystycznego dla reaktora jednostopniowego. Wskaźnik iloczynu czasu kontaktu i dawki żywicy ( $t_p \cdot D_z$ ) również osiąga bardzo duże wartości, niespotykane w innych reaktorach.

Jest oczywiste, że wraz z rosnącym obciążeniem hydraulicznym maleje dawka adsorbentu. Maleje również czas kontaktu. Co więcej, wartość czasu kontaktu osiąga dolną granicę, której nie można przełamać zwiększeniem obciążenia hydraulicznego (rys. 7.40). Wartość ta jest charakterystyczna dla spoczynkowej wysokości warstwy adsorbentu (czego nie zilustrowano na wykresach). Może być zwiększona lub zmniejszona tylko poprzez zwiększenie lub zmniejszenie wysokości warstwy spoczynkowej. Potwierdzono to także w pracy [228]. W relacji wartości dawki żywicy i czasu kontaktu można wyróżnić dwa obszary. Przy małych obciążeniach hydraulicznych (do ok.  $8 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ ) malejącemu czasowi kontaktu towarzyszy malejąca dawka (koncentracja) adsorbentu. Przy obciążeniu w granicach  $8\text{--}21 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$  czas kontaktu pozostaje względnie stały (w wypadku warstwy spoczynkowej o wysokości 30,2 cm jest to ok. 5 min), wobec nadal malejącej wartości dawki żywicy. Zgodnie z wynikami pracy [228] zarówno zwiększanie dawki adsorbentu, jak i czasu kontaktu w reaktorze fluidalnym powoduje zwiększenie skuteczności usuwania substancji organicznych, co pozostaje w zgodzie z ogólnymi regułami procesu (podrozdziały 7.9.3 i 7.9.4) oraz efektami pracy reaktorów innych typów.

Przedstawione wyniki (rys. 7.40) pochodzą z badań laboratoryjnych przeprowadzonych w małej skali. W większym stopniu pozwalają na pokazanie charakteru prezentowanych zależności niż szczegółowych danych o charakterystycznych wartościach. Te same zależności będą potwierdzone w technicznych reaktorach o pełnej skali, chociaż konkretne wartości poszczególnych wskaźników mogą wówczas odbiegać od tych wyznaczonych w warunkach laboratoryjnych. Wynika to nie tylko ze skali wielkości urządzenia, ale również z indywidualnych cech budowy reaktora.

Reaktory typu fluidalnego nie znalazły szerokiego zastosowania w procesie wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych. Bliski temu rozwiązaniu reaktor jednostopniowy ma typową dla reaktorów z wypełnieniem fluidalnym wysoką (wymiar pionowy komory jest znacząco większy od wymiaru poziomego) komorę reakcji, ale rozpraszanie żywicy jest w nim wspomagane za pomocą mieszadła. W tym wypadku użycie mieszadła ma na celu:

- wspomaganie równomiernego rozpraszania adsorbentu w komorze reakcji,
- uniezależnienie wartości koncentracji żywicy oraz czasu przetrzymania w komorze reakcji od wartości obciążenia hydraulicznego.

Ten drugi cel może być realizowany tylko przy pewnym zakresie wartości obciążenia hydraulicznego. Kierowanie ruchem mieszadła realizującego wymienione cele sprowadza się do zwiększania liczby obrotów przy malejącym obciążeniu hydraulicznym oraz zmniejszania liczby obrotów przy jego wzroście. Przy wzrastającym obciążeniu hydraulicznym może dojść do stanu, w którym wymagane obroty mieszadła

osiągną wartość zerową. Wówczas reaktor HR będzie pracował jak reaktor fluidalny, a wartości dawki żywicy i czasu kontaktu, jako zależne od obciążenia hydraulicznego, nie będą już kontrolowane przez operatora.

Poza aspektem technologicznym, unoszenie adsorbentu magnetycznego w warstwie fluidalnej może być też wykorzystane do oszacowania sił oddziaływania magnetycznego granul, które dążąc do aglomeracji, ograniczają wartość ekspansji warstwy w odniesieniu do granul o tej samej wielkości oraz gęstości, ale pozbawionych czynnika magnetycznego. We współautorskiej pracy [2] zaproponowano sposób postępowania prowadzący do wyznaczenia wartości siły oddziaływania magnetycznego ziaren żywicy w doświadczeniu z warstwą fluidalną.

### 7.12.3. Mieszanie magnetyczne

Ruch cząstek magnetycznych stymulowany polem magnetycznym wydaje się najbardziej naturalnym kierunkiem w rozwoju adsorpcji z wykorzystaniem proszkowych adsorbentów magnetycznych. O tym, że jest to możliwe, świadczy m.in. zastosowanie magnetycznych nośników leków w celu ich precyzyjnej aplikacji w określonych punktach organizmu [179].

Mieszanie przy wykorzystaniu zewnętrznego pola magnetycznego to obecnie jeszcze czysto hipotetyczna możliwość, która może być w przyszłości użyta nie tylko do prostego mieszania, ale również do wykonywania bardziej złożonych operacji związanych z prowadzeniem ruchu adsorbentów magnetycznych w reaktorach.

Autor prowadził badania z wykorzystaniem zewnętrznego zmiennego pola magnetycznego do wspomagania rozpraszania adsorbentu magnetycznego w komorze reakcji reaktora fluidalnego, które pomimo ich wstępnego charakteru, pokazały, że:

- obecność pola magnetycznego nie oddziałuje na zdolności usuwania NMO w materiale żywicy magnetycznej,
- umiejscowienie reaktora w polu magnetycznym zmniejsza straty adsorbentu,
- pole magnetyczne może być wykorzystane do wspomagania rozpraszania adsorbentu, podobnie jak jest to realizowane w reaktorze typu HR za pomocą mieszadła,
- połączenie czynnika mieszającego w postaci przepływu strumienia oczyszczanej wody oraz zewnętrznego pola magnetycznego o przeciwnych kierunkach oddziaływania pozwala na utrzymywanie ziaren żywicy w stanie zawieszenia.

Obawy dotyczące wpływu zewnętrznego pola magnetycznego na zdolność usuwania substratów procesu wynikają przynajmniej z dwóch przesłanek. Po pierwsze, może wówczas dochodzić do zwiększonej aglomeracji ziaren adsorbentu, co skutkowałoby zmniejszeniem szybkości reakcji, a przy ustalonym czasie kontaktu, również zmniejszeniem skuteczności procesu. Po drugie, istnieje obawa, że pole magnetyczne może

oddziaływać na warunki dyfuzji jonów. Negatywny wpływ aglomeracji ziaren magnetycznej żywicy proszkowej na wartość adsorpcji wykazano w pracy [77]. Teza ta dotyczyła jednak przede wszystkim porównania adsorpcji z użyciem materiałów jonowymiennych z komponentem magnetycznym oraz bez takiego składnika, co nie dowodzi, że obserwowany efekt był wynikiem działania zewnętrznego pola magnetycznego. Badania prowadzono z zastosowaniem stałego pola magnetycznego i z wykorzystaniem żywicy kationowymiennej, z wymianą jonów  $H^+$  żywicy na jony  $Na^+$  roztworu. Pokazały one także, że zewnętrzne pole magnetyczne utrzymuje spójność warstwy fluidalnej w szerszym zakresie wartości obciążenia hydraulicznego niż ma to miejsce w wypadku użycia materiału magnetycznego bez wykorzystania pola magnetycznego. Na podstawie tych badań [77] można przypuszczać, że zewnętrzne pole magnetyczne silniej wiąże warstwę fluidalną niż sama obecność komponentu magnetycznego w ziarnach jonitu. Te właściwości mogą być wykorzystane w wypadku potrzeby zastosowania dużych wartości obciążenia hydraulicznego, znajdujących się poza zakresem umożliwiającym utrzymanie spójności warstwy fluidalnej bez udziału zewnętrznego pola magnetycznego [77].

Ograniczenie strat żywicy było oczywistym i spodziewanym efektem umieszczenia reaktora w polu magnetycznym. Rozwiązania oparte na oddziaływaniach magnetycznych są już w tym celu obecnie wykorzystywane w praktyce [204, 205]. Z uwagi na małą skalę doświadczenia zrealizowanego w niepublikowanych badaniach własnych, w obu wypadkach utrata adsorbentu była znacząca i przy uwzględnieniu 15% pęcznienia materiału, dla reaktora z mieszaniem hydraulicznym i magnetycznym wynosiła 0,016‰ oczyszczanej wody, wobec wartości 0,022‰ odnotowanej w wypadku reaktora z mieszaniem hydraulicznym i mechanicznym. Slunjski i wsp. [189] podają wartości o jeden rząd wielkości mniejsze (0,003–0,005‰) jako typowe dla pracy reaktora w układzie dwustopniowym.

Oddziaływanie zewnętrznego pola magnetycznego na ruch granul adsorbentu magnetycznego w komorze reakcji może mieć, co do zasady, dwa możliwe kierunki działania [78]:

- stabilizację (dążenie do unieruchomienia) granul adsorbentu w objętości reaktora,
- wprawianie granul adsorbentu w kontrolowany ruch celem zapewnienia mieszania zawartych w reaktorze wody i adsorbentu.

Stabilizacja jest również sposobem na zapewnienie dobrego kontaktu powierzchni adsorbentu z wodą opływającą ziarna żywicy. Autorzy prac [65, 78] przyjmują, że właściwym dla realizacji pierwszego zadania jest zastosowanie stałego pola magnetycznego, gdy w drugim wypadku należy zastosować pole zmienne. W badaniach własnych korzystano ze źródła zmiennego pola magnetycznego oraz reaktora o przekroju kołowym i rozważano dwa możliwe kierunki działania sił tego pola: kierunek zgodny albo przeciwny wobec kierunku ruchu cieczy w reaktorze. Kierunek zgodny stymulował spiralny ruch ziaren adsorbentu wraz ze strugą wody. Kierunek przeciwny powodował przemieszczanie się granul żywicy w opozycji do ruchu strugi wody. To drugie rozwiązanie,

które ostatecznie wybrano, wiązało się z większą równomiernością rozmieszczenia adsorbentu w przestrzeni reaktora oraz z efektem unieruchomienia ziarna w opływającej je wodzie. Ostatecznie uzyskano stan względnej stabilizacji położenia ziaren w objętości reaktora, co oznacza, że ich ruch odbywał się w ograniczonej przestrzeni. Stabilizację granul uzyskano za pomocą zmiennego pola magnetycznego. Warunkiem osiągnięcia tego stanu była równowaga sił transportu hydraulicznego oraz ruchu ziaren żywicy sty-mulowanego działaniem zewnętrznego zmiennego pola magnetycznego.

Poza zastosowaniem w celu ograniczania strat żywicy [204, 205], użycie zewnętrznego pola magnetycznego w procesie wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych nie zyskało dotychczas uznania. Nieliczne badania pokazały jednak możliwe kierunki wykorzystania tej możliwości i jej główny atut, którym jest większa kontrola rozmieszczenia adsorbentu w reaktorze, zwłaszcza w warunkach zmiennego i osią-gającego duże wartości obciążenia hydraulicznego.

### **7.13. Minimalne zapotrzebowanie żywicy – wstęp do modelowania procesu**

Zapotrzebowanie żywicy jest tym czynnikiem, który bezpośrednio wpływa na koszty eksploatacyjne, a pośrednio także inwestycyjne procesu wymiany anionowej na adsorbentach magnetycznych. Stanowi też ważny element pozwalający na porównanie racjonalności stosowania tej metody wobec rozwiązań alternatywnych, takich jak koagulacja, adsorpcja z wykorzystaniem innych adsorbentów itp.

Osiągnięcie celu w postaci usunięcia z oczyszczanej wody założonego ładunku substratów procesu wiąże się z użyciem wymaganej ilości adsorbentu. Rozdział usuwanych substancji między fazą roztworu a stałą fazą jonitu jest trudny do opisanie ilościowego od strony teoretycznej, ale może być zmierzony doświadczalnie oraz zapisany w postaci izotermy adsorpcji. Opis statyki adsorpcji stanowi również punkt wyjścia w proponowanym przez Qi i wsp. [164] sposobie określania minimalnego zapotrzebowania żywicy anionowymiennej w usuwaniu NMO z wody. Ta koncepcja jest strukturalnie bliższa postrzeganiu procesu od strony jego modelu matematycznego, niż wizji jego charakteryzowania za pomocą łatwych w bezpośrednim wykorzystaniu parametrów procesowych. Jednak warta jest uwagi ze względu na możliwość wykorzystania wyników analizy w praktyce oraz jako przyczynek do podniesienia kwestii modelowania matematycznego procesu.

Różnorodność substancji składających się na kompleks składników określanych wspólnym terminem „naturalne substancje organiczne” oraz właściwości roztworu powodują, że również mechanizmy usuwania NMO przez żywice anionowymienne nie są jednorodne. Poza oczywistym mechanizmem wymiany jonowej wymieniane są także: adsorpcja fizyczna [37, 41], zjawiska związane z desolwatacją [164, 196] oraz

międzycząsteczkowymi oddziaływaniami cząsteczek adsorbentu i tworzeniem kompleksów wielomolekularnych [164]. Dlatego wybór modelu izotermy nie jest w tym wypadku oczywisty. Posługując się klasyfikacją Brunauera zarówno izotermy typu I, jak i typu II mogą być w tym wypadku przydatne [164].

Qi i wsp. [164] w ocenie minimalnego zużycia żywyicy posłużyli się równaniem bilansowym:

$$C_0 - C_e = q_e \cdot D_z \quad (7.74)$$

gdzie:

- $C_0$  – zawartość substratów procesu w wodzie surowej, mgC/dm<sup>3</sup> (mval/dm<sup>3</sup>),
- $C_e$  – zawartość substratów procesu w wodzie oczyszczonej, mgC/dm<sup>3</sup> (mval/dm<sup>3</sup>),
- $q_e$  – wartość adsorpcji substratów procesu, mgC/cm<sup>3</sup> (mgC/g; mval/mval),
- $D_z$  – zawartość (dawka) żywyicy, cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> (g/dm<sup>3</sup>; mval/dm<sup>3</sup>).

Równanie (7.74) przekształcone do postaci

$$\frac{D_z}{C_0} = \frac{1}{q_e} \cdot \left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \quad (7.75)$$

wyraża zależność minimalnego jednostkowego (odniesionego do zawartości substratu w wodzie surowej) zapotrzebowania żywyicy ( $D_z/C_0$ ) od oczekiwanej względnej zawartości substratu w wodzie oczyszczonej ( $C_e/C_0$ ). W miejsce parametru  $q_e$  może być podstawiony dowolny model izotermy adsorpcji, z tym jednak zastrzeżeniem, że musi on uwzględniać zawartość frakcji NMO, która z uwagi na swoje właściwości nie podlega wiązaniu w materiale żywyicy anionowymiennej. Oznacza to, że zarówno stężenie  $C_0$ , jak i  $C_e$  ogranicza się wyłącznie do frakcji usuwalnej NMO. O tym, że frakcja nieusuwalna występuje, świadczą wyniki wielu prac badawczych oraz liczne dążenia do uwzględnienia jej wartości w opisie procesu [17, 135, 136, 140].

Zaproponowano, aby wyrazem frakcji nieusuwalnej był wskaźnik [164]:

$$\beta = \frac{C_{\text{non}}}{C_0} \quad (7.76)$$

gdzie:

- $C_{\text{non}}$  – zawartość frakcji nieusuwalnej NMO w wodzie surowej, mgC/dm<sup>3</sup> (mval/dm<sup>3</sup>).

Wówczas w miejsce stężenia pozostałego ( $C_e$ ) w dowolnym modelu izotermy adsorpcji:

$$q_e = f(C_e) \quad (7.77)$$

należy umieścić wyrażenie:

$$C_e - \beta \cdot C_0 \quad (7.78)$$



Takie podejście znane jest również z analiz adsorpcji na węglu aktywnym z roztworów o zróżnicowanej kompozycji naturalnych składników organicznych [113, 139].

Symulacje przeprowadzone przez Qi i wsp. [164], bazujące na danych eksperymentalnych i ujęciu gramorównoważnikowym, ujawniły kilka ważnych dla procesu informacji i prawidłowości.

Po pierwsze, wartość współczynnika  $\beta$ , jako parametru równania izotermy powiązanego z zależnością (7.75), jest związana z gęstością ładunku NMO, która z kolei zależy od wartości pH roztworu. Zależność stopnia dysocjacji grup funkcyjnych NMO od pH wpływa nie tylko na wielkość frakcji nieusuwalnej, ale przede wszystkim, i to w znacznie większym stopniu, na samą wartość ich gramorównoważnikowego stężenia w roztworze ( $C_0$ ). To samo źródło wody, o zbliżonych zawartościach RWO (9,55 i 9,40 mgC/dm<sup>3</sup>) wykazuje znacząco różne zawartości zdysocjowanych grup funkcyjnych NMO w roztworach o pH 7,8 oraz pH 4,1, wynoszące odpowiednio 0,115 oraz 0,062 mval/dm<sup>3</sup> [22, 164]. Ten przykład pokazuje, jak istotne mogą być różnice w charakterystyce surowca w zależności od podejścia do jej opisu.

Po drugie, wykorzystując model izotermy typu I (równanie Langmuira) stwierdzono uśrednioną wartość pojemności adsorpcyjnej żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC zbliżoną do 1 mval RWO w jednym milivalu roboczej zdolności jonowymiennej żywicy i w małym stopniu zależną od pH roztworu [164]. Wynik dobrze koresponduje z teorią wymiany jonowej, która opiera się na równoważności wymienianych jonów.

Po trzecie, pojemność adsorpcyjna wyrażona nie w sposób gramorównoważnikowy, lecz poprzez usuwany ładunek RWO pokazuje silny związek z wartością pH roztworu. Dla tego samego źródła wody przy wartościach pH 7,8 oraz pH 4,1 określono pojemności adsorpcyjne żywicy o wartościach odpowiednio 212 mgC/g oraz 304 mgC/g [164]. Nie wydaje się to takie oczywiste, ale według Qi i wsp. [164] za efekt ten nie musi odpowiadać wzrost znaczenia adsorpcji fizycznej przy małych wartościach pH, lecz raczej zmiana gęstości ładunku NMO i wynikający stąd wzrost ilości węgla organicznego przypadającego na jednostkę ładunku jonowego cząsteczki [22, 199].

Z jednej strony mniejszy stopień dysocjacji kwasowych grup funkcyjnych NMO wyklucza część z tych cząsteczek z puli substratów procesu (rosnąca wartość wskaźnika  $\beta$ ), kiedy z drugiej malejący ładunek powierzchniowy pozostałych cząsteczek powoduje, że wymieniane jony związane są z większym ładunkiem RWO. W efekcie przy zmniejszaniu wartości pH obserwowano większe wartości adsorpcji oraz pojemności adsorpcyjnej mierzonej w miligramach RWO na gram adsorbentu. Tu wyraźnie ujawnia się waga sposobu wyrażania stężenia substratów procesu. W zależności od podejścia, istotne wskaźniki charakterystyki procesu mogą być, co do wartości, porównywalne lub znacząco się różnić, w efekcie zmiany wartości pH roztworu. Ujęcie gramorównoważnikowe w bilansie wymiany jonowej jest jak najbardziej uzasadnione, a nawet wskazane. Jednak w wypadku makroanionów organicznych jako substratu, pokazuje tylko jeden z możliwych obrazów procesu. Przybliża mechanizmy separacji jonowymiennej, dzięki czemu jest chętnie brane pod uwagę w zadaniach związanych

z modelowaniem procesu. Z drugiej strony nie zawsze oddaje obraz procesu widoczny w rutynowych pomiarach kontrolnych oraz wymaganiach stawianych wodzie oczyszczonej.

Po czwarte, ogólna zależność minimalnego zapotrzebowania żywicy od wymaganego usuwania substratu (7.75) jest funkcją malejącą. Oznacza to, że jeśli wodzie oczyszczonej stawiane są wysokie wymagania związane z usuwaniem NMO (mała wartość wskaźnika  $C_e/C_0$ ) to jednostkowe minimalne zapotrzebowanie żywicy  $D_z/C_0$  musi cechować się relatywnie dużą wartością. Analogicznie gdy wymagania są małe to maleje również zapotrzebowanie żywicy. Dla źródła wody o stężeniu RWO  $9,55 \text{ gC/dm}^3$  ( $0,115 \text{ mval/dm}^3$ ) i wartości pH 7,8 uzyskano następujące wartości graniczne [164]:

- dla  $C_e/C_0 \approx 0,1 \text{ mval/mval} \rightarrow D_z/C_0 \approx 5 \text{ mval/mval}$ ,
- dla  $C_e/C_0 \approx 0,0 \text{ mval/mval} \rightarrow D_z/C_0 \approx 0,2 \text{ mval/mval}$ .

Pierwszy wynik świadczy o potrzebie zastosowania dużego nadmiaru żywicy. Jeśli wymagania sięgają 90% usunięcia substratu, to gramorównoważnikowy nadmiar żywicy wynosi 555% ( $100 \cdot 5/0,9$ ). Drugi wynik wskazuje, że przy skrajnie zmniejszonej potrzebie usuwania makroanionów NMO nadmiar żywicy wobec usuwanego ładunku substratów nadal jest niezbędny, ale jego wartość jest istotnie mniejsza i wynosi 200% ( $100 \cdot 0,2/0,1$ ). Powyższa analiza prowadzi także do oczywistego wniosku o potrzebie stosowania gramorównoważnikowego nadmiaru żywicy wobec usuwanej frakcji NMO.

W opisie koncepcji minimalnego zapotrzebowania żywicy opracowanej przez Qi i wsp. [164] zabrakło wyraźnego zdefiniowania parametru dawki żywicy  $D_z$  wykorzystywanego w modelu. Sposób użycia tego parametru nie pozostawia jednak wątpliwości, że może to być tylko dawka żywicy zregenerowanej, lub ogólniej, dawka równoważna.

Budowa modeli procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych to obszerne i złożone zagadnienie, któremu można poświęcić osobne opracowanie. Każdy model matematyczny procesu jest narzędziem, które lepiej lub gorzej sprawdza się w określonych zastosowaniach. Jest też tylko pewnym uproszczonym przybliżeniem zjawisk fizycznych obwarowanym licznymi ograniczeniami. Potrzeba tworzenia modeli matematycznych procesów technologicznych wynika przeważnie z poszukiwania oszczędności czasu i pieniędzy potrzebnych do wykonania niezbędnych testów z wykorzystaniem modeli fizycznych. Jako podstawowe zastosowania modeli procesów wymiany jonowej wymieniane są pogłębienie wiedzy o mechanizmach procesu oraz wspomaganie projektowania [227]. Niewątpliwie modele matematyczne mogą być także użyteczne w sferze badawczej. Potencjalnie w grę może wchodzić również wspomaganie eksploatacji procesu, choć w tym aspekcie złożone modele matematyczne nie wydają się obecnie realną alternatywą dla znacznie mniej złożonych systemów sterowania opartych o proste pomiary oraz charakterystykę procesu bazującą na parametrach procesowych.

Podstawą do opisu wymiany jonowej w skali makro jest bilans masy, który stanowił fundament dla wczesnych modeli procesu [34]. Jego rozwinięciem jest uwzględnienie opisu zjawisk zachodzących w mikroskali, obejmujących głównie dyfuzję wewnątrzziarnową (porową) [16, 17, 170].

Pierwszy model matematyczny procesu magnetycznej wymiany anionowej zaproponował Boyer i wsp. [17]. W modelu uwzględniono zarówno opis w skali mikro, jak i makro, odnoszący się w tym wypadku do charakterystyki reaktora z pełnym wymieszaniem i o ciągłym przepływie. Model cechowała dobra zgodność z wynikami badań pilotowych [21, 125], jednak miał też istotne ograniczenia. Za jego pomocą możliwe było wyłącznie prognozowanie działania układu reaktora dwustopniowego z pełnym wymieszaniem i tylko przy wykorzystaniu liniowej izoterm adsorpcji. Ponadto konstrukcja modelu była złożona, a jego wykorzystanie wymagało wyznaczenia znacznej liczby współczynników i posłużenia się wieloma równaniami. W kolejnej propozycji [16] wykorzystano wiele zabiegów zwiększających użyteczność modelu. Uzyskano większą uniwersalizację (poza systemem pełnego wymieszania obejmuje też inne typy reaktorów, wprowadzono parametry bezwymiarowe) oraz przystępność opisu (np. zastępując wiele równań dyfuzji porowej, odnoszących się do poszczególnych klas wieku żywicy, jednym równaniem obejmującym te klasy). Koncepcja Boyera i wsp. [16] jest kompletna, niemniej ma też możliwości dalszego doskonalenia, związane przede wszystkim z rozwojem algorytmów pozwalających na określanie warunków początkowych i brzegowych, a także z ważnym dla adsorpcji opisem profilu stężeń w warstwie granicznej, który w tym wypadku jest złożony z uwagi na cyrkulację adsorbentu i wynikające stąd zróżnicowanie stopnia wysycenia poszczególnych granul.

Przykład pierwszych modeli procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej pokazuje, że złożoność jest ich immanentną cechą, która jednak utrudnia ich wykorzystanie. Modele bazują na relatywnie dużej liczbie parametrów swobodnych, których wartości muszą być wyznaczone doświadczalnie. Naturalne dążenia do uprzyśtępnienia modelu oraz nadania mu cech uniwersalnych nie muszą oznaczać utraty precyzji. Autorzy koncepcji oraz modeli związanych z procesami środowiskowymi i zmianami jakości wody jako główny problem ich stosowania wskazują na ułomności kwantyfikacji niepewności danych generowanych przez model [90, 171, 216]. Stanowi to istotną przeszkodę przy ich ewentualnym zastosowaniu w eksploatacji układów technologicznych oczyszczania wody w skali technicznej [169]. Niezawodność modelu jest w tym wypadku niezbędna, ponieważ jego struktura jest niedostępna dla operatora, co uniemożliwia weryfikację generowanych danych. W każdym wypadku wyniki analiz modelowych muszą być powiązane z codziennymi czynnościami operacyjnymi, niezależnie czy są one realizowane przez systemy automatyki czy przez obsługę instalacji.

Znane modele procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych [16], [17] nie abstrahują od danych charakteryzowanych przez parametry

procesowe. Stanowią one istotne elementy opisu, a dzięki interpretacji wyników analiz modelowych możliwa jest także ocena roli poszczególnych parametrów w prowadzeniu procesu. I tak, Boyer i wsp. [16], zwracają uwagę na wskaźnik stopnia regeneracji ( $R$ ), który ich zdaniem, z uwagi na zdolności operacyjne procesu, powinien być dostępny w szerokim zakresie wartości. Pomimo że opisy procesu magnetycznej wymiany anionowej, zarówno widziane poprzez parametry procesowe, jak i charakteryzowane modelami matematycznymi znajdują się w fazie rozwoju, to nie generują sprzeczności. Przeciwnie, mogą się przenikać i uzupełniać, co w obu wypadkach jest korzystne.

## 7.14. Stan ustalony procesu

Nie bez przyczyny przy omawianiu poszczególnych parametrów procesowych stosowano liczne odwołania do warunków ustalonych procesu. Stan ustalony jest ważnym pojęciem w jego opisie, ponieważ należy oczekiwać, że w warunkach stanu ustalonego:

- skuteczność usuwania substratów procesu będzie stabilna,
- parametry procesowe będą miały stałe, pożądane wartości,
- konieczne operacje eksploatacyjne będą przewidywalne zarówno w ujęciu ilościowym, jak i co do harmonogramu ich przeprowadzania.

Warunki ustalone są pożądanym stanem procesu. Zmiany czynników zewnętrznych lub decyzje operatora mogą prowadzić do chwilowej utraty stabilności, jako efektu przypadkowego lub zamierzonego. Jednak zawsze będzie to tylko stan przejściowy, a przywrócenie lub ustanowienie nowych warunków ustalonych będzie nadrzędnym celem działań eksploatacyjnych. Warunki stanu ustalonego można zdefiniować na kilku poziomach. Pierwszy, i najważniejszy, dotyczy stabilności procesu w zakresie kluczowych parametrów procesowych w sferze pozostającej pod kontrolą operatora i obejmuje:

- zbilansowaną cyrkulację żywicy opisaną równaniem (7.3),
- stabilne warunki hydrauliczne, a w szczególności stałą wartość strumienia objętości oczyszczanej wody i czasu kontaktu w komorze reakcji,
- stabilne (niezmienne) warunki mieszania zawartości komory reakcji.

Nie wszystkie wymienione elementy są jednakowo ważne. Szczególne znaczenie ma równowaga cyrkulacji żywicy, ponieważ odstępstwo w tym zakresie może prowadzić do utraty kontroli nad procesem. Boyer i wsp. [17] wykazali, że w wypadku uruchomienia reaktora zawierającego wyłącznie świeżą żywicę wraz z jednoczesnym uruchomieniem cyrkulacji adsorbentu, warunki równowagi adsorpcji osiągnane są po czasie równym trzykrotności zadanego wieku żywicy. Można wykazać, że gdyby zaniechano cyrkulacji żywicy do czasu uzyskania zakładanej wartości parametru krotno-

ści wymiany ( $BV$ ), to zakładana równowaga adsorpcji byłaby osiągnięta w czasie równym wiekowi żywicy [141]. Czas potrzebny do uzyskania zakładanej wartości krotności wymiany można wyrazić jako:

$$t_{BV} = \frac{\Delta V_w^{BV}}{Q_w} \quad (7.79)$$

gdzie:

$t_{BV}$  – czas wymagany do osiągnięcia krotności wymiany o wartości  $BV$  w warunkach braku wymiany żywicy wysyczonej na żywicę świeżą, h,

$\Delta V_w^{BV}$  – objętość wody, która przepłynie przez reaktor do czasu osiągnięcia krotności wymiany o wartości  $BV$  w warunkach braku wymiany żywicy wysyczonej na żywicę świeżą,  $m^3$ ,

$Q_w$  – strumień objętości oczyszczanej wody,  $m^3/h$ .

Przy czym, zgodnie z definicją wskaźnika  $BV$  (7.14), w myśl której należy przyjąć, że  $V_w = \Delta V_w^{BV}$ , ponieważ oba wskaźniki opisują objętość wody potrzebną do uzyskania  $BV$  wymian objętości żywicy:

$$\Delta V_w^{BV} = BV \cdot V_z \quad (7.80)$$

gdzie:

$BV$  – krotność wymiany objętości żywicy,  $m^3/m^3$ ,

$V_w$  – objętość wody znajdująca się w kontakcie z porcją żywicy o objętości  $V_z$ ,  $m^3$ ,

$V_z$  – objętość żywicy (odniesiona do formy zsedymetowanej) znajdująca się w kontakcie z porcją wody o objętości  $V_w$ ,  $m^3$ .

Z kolei objętość żywicy w reaktorze to:

$$V_z = V_R \cdot D_z \quad (7.81)$$

gdzie:

$V_R$  – pojemność czynna komory reakcji,  $m^3$ ,

$D_z$  – koncentracja (dawka) żywicy w komorze reakcji,  $m^3/m^3$ .

Natomiast objętość reaktora pozostaje w związku ze strumieniem objętości oczyszczanej wody oraz czasem jej przetrzymania w komorze reakcji:

$$V_R = Q_w \cdot t_p \quad (7.82)$$

gdzie:

$t_p$  – czas przetrzymania oczyszczanej wody w komorze reakcji (czas kontaktu wody z adsorbentem), h.

Po uwzględnieniu zależności (7.80)–(7.82) równanie (7.79) przyjmuje postać:

$$t_{BV} = \frac{\Delta V_w^{BV}}{Q_w} = \frac{BV \cdot Q_w \cdot t_p \cdot D_z}{Q_w} = BV \cdot t_p \cdot D_z \quad (7.83)$$

Porównując równania (7.83) i (7.39) należy stwierdzić, że czas potrzebny do uzyskania założonej wartości krotności wymiany ( $t_{BV}$ ), przy braku cyrkulacji żywicy, jest równy wiekowi żywicy ( $t_{pż}$ ):

$$t_{BV} = BV \cdot t_p \cdot D_z = t_{pż} \quad (7.84)$$

Równanie (7.83) pokazuje, że wyznaczenie czasu potrzebnego do wysycenia żywicy do zakładanej wartości BV nie wymaga wiedzy o wydajności lub wielkości instalacji. Wykazany związek (7.84) nie zależy od typu reaktora [141].

Powyższa analiza stanowi jeden z możliwych przykładów wykorzystania parametrów procesowych oraz pojęcia stanu ustalonego w operowaniu procesem. Pokazuje, że w odniesieniu do założonego stanu równowagi procesowej możliwe jest określenie ważnych parametrów harmonogramu działań operatora. U uruchomienie reaktora, z czym wiąże się powyższy przykład, to dopiero wstępny etap działań. Kolejny stanowi włączenie cyrkulacji żywicy, przy zachowaniu parametrów pracy pozwalających na utrzymanie założonych warunków stanu ustalonego, w czym niezbędne będzie wykorzystanie wskaźników stopnia regeneracji ( $R$ ), koncentracji żywicy w obiegu reaktora ( $D_z$ ;  $D_{zr}$ ) oraz bilansu odpowiednich strumieni ( $Q_{sżr}$ ;  $Q_{sżp}$ ;  $Q_{sżw}$ ). Wiele przykładów praktycznego wykorzystania struktury parametrów procesowych do rozwiązywania podstawowych problemów eksploatacyjnych procesu magnetycznej wymiany anionowej zawarto w pracy [141].

Kontrola równowagi procesu polega z jednej strony na utrzymywaniu założonych warunków stanu ustalonego, z drugiej zaś na przeprowadzaniu kontrolowanych zmian jednego stanu ustalonego na inny. Można wskazać trzy potencjalne sposoby kontrolowanej zmiany równowagi procesu.

1. Pierwszy polega na skokowej zmianie wartości jednego z kluczowych parametrów. Efekt jest wówczas natychmiastowy, stabilizuje się po relatywnie małym czasie obiegu żywicy w układzie reaktora. W praktyce taki wynik można uzyskać np. poprzez wprowadzenie do układu określonej objętości żywicy zregenerowanej lub przez zastąpienie żywicą zregenerowaną równoważnej objętości żywicy wysyczonej. Nie wydaje się, aby mogło to być rozwiązaniem chętnie wykorzystywane, ponieważ wymaga niestandardowej ingerencji w pracę reaktora.
2. Drugi to zmiana aktualnych wartości parametrów procesowych na ich wartości docelowe. Zaletą tego rozwiązania jest jednokrotność dokonywanych zmian, wadą długi czas oczekiwania na uzyskanie żądanego stanu równowagi. Jest to czas porównywalny z wykazaną w pracy [17] trzykrotnością wartości wieku żywicy. Mimo to, z uwagi na łatwość operacyjną, może być rozwiązaniem optymalnym, gdy presja czasu nie jest decydująca.
3. Trzeci sposób jest rozwiązaniem pośrednim. Polega na wykorzystaniu tymczasowych wartości parametrów procesu (tymczasowe naruszenie stanu równowagi) w celu przyspieszenia tempa zmiany pierwotnego stanu ustalonego na stan docelowy. Po osiągnięciu tego stanu, co następuje po ściśle określonym czasie,

wymagana jest kolejna zmiana parametrów procesu do wartości docelowych, charakteryzujących nowy stan ustalony. Ta opcja wykorzystuje narzędzia łatwo dostępne dla operatora. Co prawda, zmiany wprowadzane są dwukrotnie i konieczne jest wyznaczenie czasu trwania stanu przejściowego, co ilustruje analiza oparta na równaniach (7.79–7.83), ale cała operacja trwa krócej niż w wariancie drugim, a ponadto czas jej przeprowadzania może być dostosowywany do aktualnych potrzeb.

Warunki równowagi procesu związane z wzajemnymi relacjami przepływu oczyszczanej wody oraz obiegiem żywicy opisane parametrami wtórnymi procesu i wprowadzanymi w życie za pomocą parametrów pierwotnych mają znaczenie pierwszoplanowe. W dalszej kolejności można wymienić również warunki stanu ustalonego związane z w pełni kontrolowanymi parametrami, ale o drugorzędym znaczeniu, jak:

- niezmiennie warunki i procedura regeneracji,
- kontrola i uzupełnianie strat żywicy w obiegu reaktora (zaniechanie tego działania prowadzi do zachwiania bilansu adsorbentu w układzie),
- uporządkowany system kontroli procesu, w tym np. harmonogram czynności kontrolnych,
- inne czynniki zależne od operatora.

Ostatni poziom dotyczy czynników niezależnych lub tylko w ograniczonym stopniu zależnych od operatora, jak:

- stabilna charakterystyka jakościowa wody zasilającej,
- ustalone i niezmiennie wymagania stawiane wodzie oczyszczonej w procesie.

Zarówno zmiany jakości wody surowej, jak i nieuniknione korekty norm jakości wody oczyszczonej mogą być kompensowane odpowiednim dostosowaniem wartości parametrów procesowych oraz odpowiadających im warunków równowagi procesu. W pierwszym wypadku mogą być one realizowane wiele razy w ciągu roku, wraz z sezonowymi zmianami jakości wody. Stanowią zatem jedno z rutynowych zadań operatora procesu. W drugim częstotliwość działań wynika ze zmian w prawie lub wewnętrznych decyzji przedsiębiorstwa odnośnie rozłożenia obciążeń separacyjnych między procesy ujęte w układzie technologicznym.

Znaczenie warunków ustalonych w procesie znacznie wykracza poza zagadnienia opisu metody. Zdefiniowanie zakresów stanów ustalonych pozwala na dokonanie doboru konkretnych urządzeń, ich wydajności, pojemności zbiorników itp. Oznacza to, że wyznaczenie spektrum zmienności parametrów procesowych, które muszą charakteryzować konkretne zrównoważone stany procesu, prowadzi do decyzji o charakterze zarówno technicznym, jak też ekonomicznym. Bez analizy stanów ustalonych dobrane urządzenia mogłyby być znacząco przewymiarowane lub niedowymiarowane. Jako przykład niech posłuży wymagana objętość zbiornika żywicy zregenerowanej. Analizując związek między warunkami stanu ustalonego a strumieniem objętości żywicy zregenerowanej oraz pojemnością zbiornika żywicy zregenerowanej w pracy [141] pokazano, że minimalną pojemność tego ostatniego można określić jako:

$$V^{FRT} = \frac{Q_z}{D_{zr}} \cdot t_r \quad (7.85)$$

gdzie:

- $V^{FRT}$  – minimalna czynna objętość zbiornika żywicy zregenerowanej (FRT), m<sup>3</sup>,
- $Q_z$  – strumień objętości żywicy wymienianej w reaktorze (usuwanej żywicy wysyczonej i doprowadzanej żywicy zregenerowanej), m<sup>3</sup>/h,
- $D_{zr}$  – koncentracja (dawka) żywicy w strumieniu żywicy zregenerowanej, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>,
- $t_r$  – odstęp czasu między kolejnymi regeneracjami żywicy, h.

Projektując instalację procesu magnetycznej wymiany anionowej należy przewidzieć możliwe zmienności poszczególnych składowych równania (7.85), aby zagwarantować możliwość współpracy zbiornika z układem reaktora w pełnym zakresie jego przewidywanych stanów pracy. Potrzeba przeprowadzenia analogicznych analiz dotyczy wszystkich urządzeń i elementów wchodzących w skład instalacji.

Koncepcja prowadzenia procesu oparta na ciągłym utrzymywaniu stanu ustalonego nie musi być jedyną strategią pozwalającą na jego skuteczne prowadzenie. Reaktory mogą również działać cyklicznie. Wówczas nie jest prowadzona ciągła cyrkulacja żywicy, proces nie jest zrównoważony, a reaktor nie pracuje w stanie ustalonym. Wartości głównych parametrów wtórnych zmieniają się w czasie: rośnie krotność wymiany, maleje dawka równoważna. Po ustalonym czasie trwania cyklu następuje częściowa lub całkowita wymiana żywicy wysyczonej na zregenerowaną. Wartości parametrów wtórnych wracają wówczas do stanu początkowego. Skutkiem takiego działania reaktora są zmienne efekty oczyszczania wody.

Chociaż cykliczna praca reaktora nie powinna być zalecana, to można wskazać przesłanki uzasadniające jej wykorzystanie.

1. Przy dużej liczbie reaktorów, których cykle pracy będą odpowiednio rozłożone w czasie, uśredniony skład wody oczyszczonej może być względnie ustabilizowany.
2. W małych instalacjach wykorzystujących reaktor typu HR utrudnione może być prowadzenie strumieni żywicy zregenerowanej i wysyczonej do i z reaktora, z uwagi na mały strumień objętości w tym obiegu. Wówczas niedokładności równoważenia obiegu żywicy mogą być na tyle poważne, że korzystniejszym rozwiązaniem będzie porcjowe odmierzenie objętości adsorbentu podlegającego wymianie.
3. W warunkach całkowitej wymiany wsadu żywicy po każdym cyklu pracy reaktora proces postrzegany od strony adsorbentu staje się układem porcjowym. Wszystkie granule żywicy cechuje ten sam wiek i podobne wysycenie. Nie występuje wówczas problem kierowania do regeneracji porcji adsorbentu o zróżnicowanym wysyceniu.

W warunkach cyklicznej pracy reaktora wszystkie parametry procesowe zachowują swoje funkcje. Jednak kontrola procesu jest wówczas zadaniem bardziej wyma-



gającym. Naturalnej zmienności uwarunkowań zewnętrznych towarzyszy zmienność stanów procesowych. W takich okolicznościach ocena działania procesu oraz poprawne wnioskowanie stają się trudniejsze.

Panowanie nad procesem i jego stanami wymaga nieustannej kontroli. Kontrola procesu może być w znacznym stopniu zautomatyzowana, jednak nigdy w pełnym zakresie. Automatykacji podlegają przede wszystkim czynniki o charakterze ilościowym, jak np. parametry hydrauliczne związane z przepływami. Niezbędnym dopełnieniem dla systemów automatyki są czynności eksploatacyjne, których zakres obejmuje [163]:

- regularne pomiary zawartości żywicy (kluczowe zarówno dla zachowania równowagi procesu, jak i jego stanu ustalonego),
- okresowe wprowadzanie porcji nowej żywicy w celu wyrównania nieuniknionych strat adsorbentu,
- przygotowywanie i uzupełnianie roztworu regenerującego,
- kontrolę właściwości (głównie stężenia usuwanych z wody składników) roztworu poregeneracyjnego (jako wskaźnika przebiegu procesu),
- obserwacje i okresowe weryfikacje przebiegu regeneracji w trybie automatycznym (dotyczy zwłaszcza okresu bezpośrednio po rozruchu).

Neale [153] wskazuje potrzebę kontroli procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych jako jego wadę. Jednak należy mieć na uwadze, że sama możliwość kontroli procesu mająca na celu dostosowanie jego parametrów do zmieniających się uwarunkowań zewnętrznych, stanowi pozytywny wyróżnik metody. Praca w warunkach stanu ustalonego wymaga wyłącznie utrzymywania stałych wartości parametrów hydraulicznych oraz koncentracji żywicy we wszystkich składowych jej obiegach. Zmiana parametrów stanu ustalonego jest zadaniem bardziej wymagającym, ale dzięki temu, że jest możliwa, pozwala dostosować warunki procesu do zmieniających się uwarunkowań zewnętrznych.

## Literatura do rozdziału 7

- [1] ABBURI K., *Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin*, Journal of Hazardous Materials, 2003, Vol. 105, No. 1–3, 143–156.
- [2] ADAMSKI W., MOŁCZAN M., *Modelowanie fluidyzacji magnetycznej żywicy jonowymiennej MIEEX® w układzie oczyszczania wody*, Ochrona Środowiska, 2014, tom 36, nr 4, 9–14.
- [3] AFCHARIAN A., LEVI Y., KIENE L., SCRIBE P., *Fractionation of dissolved organic matter from surface waters using macroporous resins*, Water Research, 1997, Vol. 31, No. 12, 2989–2996.
- [4] ALLPIKE B.P., HEITZ A., JOLL C.A., KAGI R.I., ABBT-BRAUN G., FRIMMEL F.H., BRINKMANN T., HER N., AMY G., *Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment*, Environmental Science and Technology, 2005, Vol. 39, No. 7, 2334–2342.
- [5] ANDERSON L., WALSH M.E., *Evaluation of temperature impacts on drinking water treatment efficacy of magnetic ion exchange and enhanced coagulation*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2012, Vol. 61, No. 7, 403–412.

- [6] BAZRI M.M., MOHSENI M., *Impact of natural organic matter properties on the kinetics of suspended ion exchange process*, Water Research, 2016, Vol. 91, 147–155.
- [7] BENEFIELD L.D., JUDKINS J.F., WEAND B.L., *Process chemistry for water and wastewater treatment*, Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall Inc., 1982.
- [8] BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M., *Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review*, Chemosphere, 2017, Vol. 166, 497–510.
- [9] BITTON G., *Wastewater Microbiology*, 4th Edition, Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2011.
- [10] BLACKHURST M., HENDRICKSON C., VIDAL J.S.I., *Direct and indirect water withdrawals for US industrial sectors*, Environmental Science and Technology, 2010, Vol. 44, No. 6, 2126–2130.
- [11] BODZEK M., *Przegląd możliwości wykorzystania technik membranowych w usuwaniu mikroorganizmów i zanieczyszczeń organicznych ze środowiska wodnego*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2013, tom 16, nr 1, 5–37.
- [12] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., *Ion exchange for the removal of natural organic matter*, Reactive and Functional Polymer, 2004, Vol. 60, No. (Special Issue), 171–182.
- [13] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., KING S., LINGE K., *Removal of natural organic matter by ion exchange*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 20, 5057–5065.
- [14] BOOTH S.D., SUTHERLAND J.M., MEYERHOFER J., WHITE P.C., LABISI B.A., *Advanced water treatment process for the control of disinfection by-products in an estuarine water downstream of the source*, [w:] Proceedings American Water Works Association Water Quality and Technology Conference, San Antonio, TX, 2004.
- [15] BOYER T.H., GRAF K.C., COMSTOCK S.E.H., TOWNSEND T.G., *Magnetic ion exchange treatment of stabilized landfill leachate*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, No. 9, 1220–1227.
- [16] BOYER T.H., MILLER C.T., SINGER P.C., *Advances in modeling completely mixed flow reactors for ion exchange*, Journal of Environmental Engineering ASCE, 2010, Vol. 136, No. 10, 1128–1138.
- [17] BOYER T.H., MILLER C.T., SINGER P.C., *Modeling the removal of dissolved organic carbon by ion exchange in a completely mixed flow reactor*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 8–9, 1897–1906.
- [18] BOYER T.H., PERSAUD A., BANERJEE P., PALOMINO P., *Comparison of low-cost and engineered materials for phosphorus removal from organic-rich surface water*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 16, 4803–4814.
- [19] BOYER T.H., *Removal of dissolved organic matter by magnetic ion exchange resin*, Water Pollution: Current Pollution Reports, 2015, Vol. 1, No. 3, 142–154.
- [20] BOYER T.H., *Removal of natural organic matter by anion exchange: Multiscale experimentation and mathematical modeling*, PhD dissertation at University of North Carolina, Chapel Hill, 2008.
- [21] BOYER T.H., SINGER P.C., *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, 2865–2876.
- [22] BOYER T.H., SINGER P.C., AIKEN G.R., *Removal of dissolved organic matter by anion exchange: Effect of dissolved organic matter properties*, Environmental Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 19, 7431–7437.
- [23] BOYER T.H., SINGER P.C., *Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors*, Water Research, 2005, Vol. 39, No. 7, 1265–1272.
- [24] BOYER T.H., SINGER P.C., *Stoichiometry of removal of natural organic matter by ion exchange*, Environmental Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 2, 608–613.
- [25] BREZONIK P.L., *Chemical kinetics and process dynamics in aquatic systems*, Boca Raton, FL: Lewis Publishers-CRC Press, 1994.
- [26] BUDD G.C., EDWARDS J.C., SINGER P.C., MEISCH M., *Evaluation of MIEX process impacts on different source waters*, Report No. 91067F, American Water Works Association Research Foundation, Denver, CO, 2005.

- [27] CANEDO-ARGUELLES M., KEFFORD B.J., PISCART C., PRAT N., SHAFER R.B., SHULTZ C.-J., *Salinisation of rivers: an urgent ecological issue*, Environmental Pollution, 2013, Vol. 173, 157–167.
- [28] CARRILLO A.M.R., FREI C., *Water: a key resource in energy production*, Energy Policy, 2009, Vol. 37, No. 11, 4303–4312.
- [29] CHAABOUNI A., GUESMI F., LOUATI I., HANNACHI C., HAMROUNI B., *Temperature effect on ion exchange equilibrium between CMX membrane and electrolytes solutions*, Journal of Water Reuse and Desalination, 2015, Vol. 5, No. 4, 535–541.
- [30] CHEN F., PELDSZUS S., ELHADIDY A.M., LEGGE R.L., VAN DYKE M.I., HUCK P.M., *Kinetics of natural organic matter (NOM) removal during drinking water biofiltration using different NOM characterization approaches*, Water Research, 2017, Vol. 104, 361–370.
- [31] CHEN P.H., *Removing aquatic organic substances by anion-exchange resin and activated carbon*, Environment International, 1999, Vol. 25, No. 5, 655–662.
- [32] CHO C.H., URQUIDI J., ROBINSON G.W., *Molecular-level description of temperature and pressure effects on the viscosity of water*, Journal of Chemical Physics, 1999, Vol. 111, No. 22, 10171–10176.
- [33] CHOI K.-J., SONG H.-J. KIM S.-H., *Ionic treatment for removal of sulfonamide and tetracycline classes of antibiotic*, Science of the Total Environment, 2007, Vol. 387, No. 1–3, 247–256.
- [34] CLIFFORD D., *Multicomponent ion-exchange calculations for selected ion separations*, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1982, Vol. 21, No. 2, 141–153.
- [35] COMSTOCK S.E., BOYER T.H., *Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 241, 366–375.
- [36] CONG H., MICHELS H.T., SCULLY J.R., *Passivity and pit stability behavior of copper as a function of selected water chemistry variables*, Journal of The Electrochemical Society, 2009, Vol. 156, No. 1, C16–C27.
- [37] CORNELISSEN E.R., MOREAU N., SIEGERS W.G., ABRAHAMSE A.J., RIETVELD L.C., GREFFE A., DIGNUM M., AMY G., WESSELS L.P., *Selection of anionic exchange resins for removal of natural organic matter (NOM) fractions*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 1–2, 413–423.
- [38] CRAFTON E.A., WU D., DUIRK S.E., *Comparison of anion exchange resins and aluminum-based coagulants for natural organic matter (NOM) removal and disinfection by-product (DBP) formation*, Water Science and Technology: Water Supply, 2014, Vol. 14, No. 4, 577–584.
- [39] CRITTENDEN J.C., TRUSSEL R.R., HAND D.W., HOWE K.J., TCHOBANOGLOUS G., *Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [40] CROMPHOUT J., VERDICT L., MARTIN E., VANHOUCKE R., VANHULLEBUSCH T., *Comparison between magnetic ion exchange resin-ultrafiltration and enhanced coagulation–filtration for the treatment of an NOM loaded surface water*, Water Science and Technology: Water Supply, 2008, Vol. 8, No. 6, 643–651.
- [41] CROUE J.P., VIOLLEAU D., BODAIRE C., LEGUBE B., *Removal of hydrophobic and hydrophilic constituents by anion exchange resin*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 207–214.
- [42] CULKIN B., PLOTKIN A., MONROE M., *Solve membrane fouling problems with high-shear filtration*, Chemical Engineering Progress, 1998, Vol. 94, No. 1, 29–33.
- [43] DELPHA I., JUNG A.-V., BAURES E., CLEMENT M., THOMAS O., *Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production*, Environment International, 2009, Vol. 35, No. 8, 1225–1233.
- [44] DEMIRBAS E., KOBYA M., ONCEL S., SENCAN S., *Removal of Ni(II) from aqueous solutions by adsorption onto hazelnut shell activated carbon: Equilibrium studies*, Bioresource Technology, 2002, Vol. 84, No. 3, 291–293.
- [45] DIAMOND R.M., *The aqueous solution behavior of large univalent ions. A new type of ion-pairing*, Journal of Physical Chemistry, 1963, Vol. 67, No. 12, 2513–2517.

- [46] DING L., DENG H., WU C., HAN X., *Affecting factors, equilibrium, kinetics and thermodynamics of bromide removal from aqueous solutions by MIEX resin*, Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 181–182, 360–370.
- [47] DING L., LU X., DENG H., ZHANG X., *Adsorptive removal of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) from aqueous solutions using MIEX resin*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2012, Vol. 51, No. 34, 11226–11235.
- [48] DING L., WU C., DENG H., ZHANG X., *Adsorptive characteristics of phosphate from aqueous solutions by MIEX resin*, Journal of Colloid and Interface Science, 2012, Vol. 376, No. 1, 224–232.
- [49] DING L., ZHU Y., JIN X., MA J., ZHANG X., VAN DER HOEK J.P., *Removal of chlorite from aqueous solution by MIEX resin*, Desalination and Water Treatment, 2017, Vol. 77, 264–273.
- [50] DRIKAS M., CHOW C.W.K., COOK D., *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*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2003, Vol. 52, No. 7, 474–487.
- [51] DRIKAS M., DIXON M. MORRAN J., *Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding nom removal*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 4, 1539–1548.
- [52] DRIKAS M., MORRAN J.Y., COOK D., BURSILL D.B., *Operating the MIEX® process with microfiltration or coagulation*, [w:] Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, Philadelphia, PA, USA, 2003.
- [53] DRIKAS M., MORRAN J.Y., PELEKANI C., HEPPLWHITE C.J., BURSILL D.B., *Removal of natural organic matter – a fresh approach*, Water Science and Technology: Water Supply, 2002, Vol. 2, No. 1, 71–79.
- [54] DWASON K., GREIG L., *Information and introduction to the Orica Watercare fulvic acid product*, Orica Watercare, 2006.
- [55] EDZWALD J.K., TOBIASON J.E., *Enhanced coagulation: US requirements and a broader view*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 63–70.
- [56] EDZWALD J.K., VAN BENSCHOTEN J.E., *Aluminum Coagulation of Natural Organic Matter*, [w:] Chemical Water and Wastewater Treatment, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1990, 341–359.
- [57] EINAV R., HARUSSI K., PERRY D., *The footprint of the desalination processes on the environment*, Desalination, 2003, Vol. 152, No. 1–3, 141–154.
- [58] ELDER D., BUDD G.C., *Overview of water treatment processes*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [59] ERDAL U., LOZIER J.C., LYNCH A.F., SCHINDLER S., *Evaluating traditional and innovative concentrate treatment and disposal methods for water recycling at Big Bear Valley, California*, [w:] Proceedings of the Water Environment Federation, 2008.
- [60] FABRIS R., CHOW C.W.K., DRIKAS M., EIKEBROKK B., *Comparison of NOM character in selected Australian and Norwegian drinking waters*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 15, 4188–4196.
- [61] FEARING D.A., BANKS J., GUYETAND S., EROLES C.M., JEFFERSON B., WILSON D., HILLIS P., CAMBELL A.T., PARSONS S.A., *Combination of ferric and MIEX® for the treatment of a humic rich water*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 10, 2551–2558.
- [62] FETTIG J., *Removal of humic substances by adsorption/ion exchange*, Water Science and Technology, 1999, Vol. 40, No. 9, 173–182.
- [63] FONSECA A.C., KENNON J., BOOTH S., LABISI B., MEYERHOFER J., WHITE P., *Testing bromide and DBP precursors removal in California State Project Water using a magnetized ion exchange resin*, [w:] Proceedings American Water Works Association Annual Conference, San Francisco, CA, 2005.
- [64] FOX R.D., KELLER R.T., PINAMONT C.J., *Recognition and Reuse of Organically Contaminated Waste Sodium Chloride Brine*, Report for US Environmental Protection Agency (EPA-R2-73-200), Washington, DC, 1973.

- [65] FRANZREB M., HAUSMANN R., HOFFMANN C., HÖLL W.H., *Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds: I. DC fields*, Reactive and Functional Polymers, 2001, Vol. 46, No. 3, 247–257.
- [66] FRISCH N.W., KUNIN R., *Kinetics of mixed-bed deionization: I*, American Institute of Chemical Engineers Journal, 1960, Vol. 6, No. 4, 640–647.
- [67] FU Z., LI H., YANG L., YUAN H., JIAO Z., CHEN L., HUANG J., LIU Y.N., *Magnetic polar post-cross-linked resin and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution*, Chemical Engineering Journal, 2015, Vol. 273, 240–246.
- [68] GAO Y., YAN M., KORSHIN G.V., *Effects of ionic strength on the chromophores of dissolved organic matter*, Environmental Science and Technology, 2015, Vol. 49, No. 10, 5905–5912.
- [69] GIBBS S., *Ion exchange system helps remove DOC, limit DBPs*, Water World, 2009, Vol. 25, No. 11.
- [70] GIBERT O., PAGES N., BERNAT X., CORTINA J.L., *Removal of dissolved organic carbon and bromide by a hybrid MIEX-ultrafiltration system: Insight into the behaviour of organic fractions*, Chemical Engineering Journal, 2017, Vol. 312, 59–67.
- [71] GIBSON A., GOLUBOVIC S., *MIEX Gold resin: Demonstration at Aireys Inlet*, Water: Journal of Australian Water Association, 2015, Vol. 42, No. 2, 50–52.
- [72] GRAF K.C., CORNWELL D.A., BOYER T.H., *Removal of dissolved organic carbon from surface water by anion exchange and adsorption: bench-scale testing to simulate a two-stage countercurrent process*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 122, 523–532.
- [73] GREENLEAF J.E., SENGUPTA A.K., *Flue gas carbon dioxide sequestration during water softening with ion-exchange fibers*, Journal of Environmental Engineering ASCE, 2009, Vol. 135, No. 6, 386–396.
- [74] HANINGAN D.J., INNISS E.C., CLEVINGER T.E., *MIEX<sup>®</sup> and PAC for removal of hydrophilic DBP precursors*, Journal American Water Works Association, 2013, Vol. 105, No. 3, E84–E92.
- [75] HANS R., SENANAYAKE G., DHARMASIRI L.C.S., MATHES J.A.P., KIM D.J., *A preliminary batch study of sorption kinetics of Cr(VI) ions from aqueous solutions by a magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) resin and determination of film/pore diffusivity*, Hydrometallurgy, 2016, Vol. 164, 208–218.
- [76] HARJULA R., *Theory of ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter II: Methods and Instrumentation / Ion Exchange*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 1651–1661.
- [77] HAUSMANN R., HOFFMANN C., FRANZREB M., HÖLL W.H., *Mass transfer rates in a liquid magnetically stabilized fluidized bed of magnetic ion-exchange particles*, Chemical Engineering Science, 2000, Vol. 55, No. 8, 1477–1482.
- [78] HAUSMANN R., REICHERT C., FRANZREB M., HÖLL W.H., *Liquid-phase mass transfer of magnetic ion exchangers in magnetically influenced fluidized beds II. AC fields*, Reactive & Functional Polymers, 2004, Vol. 60, 17–26.
- [79] HO L., HAINTHALER M., NEWCOMBE G., *Using UV spectroscopy and molecular weight determinations to investigate the effect of various water treatment processes on NOM removal: Australian case study*, Journal of Environmental Engineering ASCE, 2013, Vol. 139, No. 1, 117–126.
- [80] HÖLL W., KIEHLING B., *Regeneration of anion-exchange resins by calcium-carbonate and carbon-dioxide*, Water Research, 1981, Vol. 15, No. 8, 1027–1034.
- [81] HÖLL W.H., *Anion exchangers: Ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter III: Practical Applications / Water Treatment*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 4477–4484.
- [82] HSU S., SINGER P.C., *Removal of bromide and natural organic matter by anion exchange*, Water Research, 2010, Vol. 44, No. 7, 2133–2140.
- [83] HU J.-Y., AIZAWA T., OOKUBO Y., MORITA T., MAGARA Y., *Adsorptive characteristics of ionogenic aromatic pesticides in water on powdered activated carbon*, Water Research, 1998, Vol. 32, No. 9, 2593–2600.
- [84] HU Y., BOYER T.H., *Integrated bicarbonate-form ion exchange treatment and regeneration for DOC removal: Model development and pilot plant study*, Water Research, 2017, Vol. 115, 40–49.

- [85] HU Y., FOSTER J., BOYER T.H., *Selectivity of bicarbonate-form anion exchange for drinking water contaminants: Influence of resin properties*, Separation and Purification Technology, 2016, Vol. 163, 128–139.
- [86] HUA G., RECKHOW D.A., ABUSALLOUT I., *Correlation between SUVA and DBP formation during chlorination and chloramination of NOM fractions from different sources*, Chemosphere, 2015, Vol. 130, 82–89.
- [87] HUMBERT H., GALLARD H., SUTY H., CROUE J.P., *Performance of selected anion exchange resins for the treatment of a high DOC content surface water*, Water Research, 2005, Vol. 39, No. 9, 1699–1708.
- [88] IMBROGNO A., BISCARAT J., SCHAFER A.I., *Estradiol uptake in a combined magnetic ion exchange – ultrafiltration (MIEX-UF) process during water treatment*, Current Pharmaceutical Design, 2017, Vol. 23, No. 2, 328–337.
- [89] JAFFRIN M.Y., *Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems*, Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 324, No. 1–2, 7–25.
- [90] JAKEMAN A.J., LETCHER R.A., NORTON J.P., *Ten iterative steps in development and evaluation of environmental models*, Environmental Modeling & Software, 2006, Vol. 21, No. 5, 602–614.
- [91] JELINEK L., PARSCHOVA H., MATEJKA Z., PAIDAR M., BOUZEK K., *A combination of ion exchange and electrochemical reduction for nitrate removal from drinking water – part I: nitrate removal using a selective anion exchanger in the bicarbonate form with reuse of the regenerant solution*, Water Environment Research, 2004, Vol. 76, No. 7, 2686–2690.
- [92] JENSEN C.H., DIAMOND R.M., *Anion exchange in concentrated solutions*, Journal of Physical Chemistry, 1965, Vol. 69, No. 10, 3440–3445.
- [93] JENSEN V.B., DARBY J.L., *Brine disposal options for small systems in California’s Central Valley*, Journal American Water Works Association, 2016, Vol. 108, No. 5, E276–E289.
- [94] JENSEN V.B., DARBY J.L., SEIDEL C., GORMAN C., *Drinking Water Treatment for Nitrate, Technical Report 6*, [w:] Addressing Nitrate in California’s Drinking Water with a Focus on Tulare Lake Basin and Salinas Valley Groundwater, Report for the State Water Resources Control Board Report to the Legislature, Center for Watershed Sciences, University of California, Davis, 2012.
- [95] JHA A.K., BOSE A., DOWNEY J.P., *Removal of As(V) and Cr(VI) ions from aqueous solution using a continuous, hybrid field-gradient magnetic separation device*, Separation Science and Technology, 2006, Vol. 41, No. 15, 3297–3312.
- [96] JOHNSON C.J., SINGER P.C., *Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 17, 3738–3750.
- [97] KABSCH-KORBUTOWICZ M., WIŚNIEWSKI J., ŁAKOMSKA S., URBANOWSKA A., *Elektrodialityczne oczyszczanie solanki po regeneracji jonitów wykorzystywanych do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2011, tom 33, nr 2, 35–38.
- [98] KABSCH-KORBUTOWICZ M., WIŚNIEWSKI J., ŁAKOMSKA S., URBANOWSKA A., *Application of UF, NF and ED in natural organic matter removal from ion-exchange spent regenerant brine*, Desalination, 2011, Vol. 280, No. 1–3, 428–431.
- [99] KABSCH-KORBUTOWICZ M., *Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 31, nr 1, 11–18.
- [100] KARANFIL T., SCHLAUTMAN M.A., ERDOGAN I., *Survey of DOC and UV measurement practices with implications for SUVA determination*, Journal of American Water Works Association, 2002, Vol. 94, No. 12, 68–80.
- [101] KARPIŃSKA A.M., BOAVENTURA R.A.R., VILAR V.J.P., BIŁYK A., MOŁCZAN M., *Applicability of MIEX<sup>®</sup> DOC process for organics removal from NOM laden water*, Environmental Science and Pollution Research, 2013, Vol. 20, No. 6, 3890–3899.

- [102] KIM P.H.-S., SYMONS J.M., *Using anion exchange resins to remove THM precursors*, Journal of American Water Works Association, 1991, Vol. 83, No. 12, 61–68.
- [103] KNAPPE D.R.U., ROSSNER A., SNYDER A.A., STRICKLAND C., *Alternative Adsorbents for the Removal of Polar Organic Contaminants*, AWWA Research Foundation Report, Denver, CO, 2007.
- [104] KOREMAN E.A., GALJAARD G., *NOM-removal at SWTP Andijk (Netherlands) with a new anion exchange process, called SIX<sup>®</sup>*, Gewässerschutz Wasser Abwasser, Aachen, 2016, ISBN 978-3-938996-45-4, 50.1–50.13.
- [105] KOWALSKA I., *Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej*, Ochrona Środowiska, 2009, tom 31, nr 1, 25–29.
- [106] KRUTKO A., WIŚNIEWSKI J.A., MOŁCZAN M., *Ocena wpływu wybranych anionów na skuteczność usuwania substancji organicznych z wody z wykorzystaniem magnetycznej żywicy anionowymiennej MIEX<sup>®</sup>*, [w:] *Interdyscyplinarne zagadnienia w inżynierii i ochronie środowiska*, tom 4. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2014.
- [107] LAROUS S., MENIAI A.H., BENCHEIKH-LEHOCINE M., *Experimental study of the removal of copper from aqueous solutions by adsorption using sawdust*, Desalination, 2005, Vol. 185, No. 1–3, 483–490.
- [108] LEONG J., TAN J., CHARROIS J., LADEWIG B.P., *Review of high recovery concentrate management options*, Desalination and Water Treatment, 2014, Vol. 52, No. 40–42, 7609–7627.
- [109] LEONG J., TAN J., HEITZ A., LADEWIG B.P., *Performance of a vibratory shear membrane filtration system during the treatment of magnetic ion exchange process concentrate*, Desalination, 2015, Vol. 365, 196–203.
- [110] LEONG J., TAN J., HEITZ A., LADEWIG B.P., *Use of vibratory shear enhanced processing to treat magnetic ion exchange concentrate: A techno-economic analysis*, Desalination, 2016, Vol. 383, 46–52.
- [111] LEVCHUK I., RUEDA MÁRQUEZ J.J., SILLANPÄÄ M., *Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange – A review*, Chemosphere, 2018, Vol. 192, 90–104.
- [112] LI A., SHUANG C., CHAO L., FUQIANG L., WANG J., ZHOU Q., XUE Y., ZHOU Y., ZHANG M., YANG W., ZHU Z., *Magnetic, acrylic strongly basic anion exchange microsphere resin and the manufacturing method thereof*. Patent US 9,183,972 B2, 10.11.2015.
- [113] LI F., YUASA A., EBIE K., AZUMA Y., HAGISHITA T., MATSUI Y., *Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: Modified isotherm analysis*, Water Research, Vol. 36, No. 18, 4592–4604.
- [114] LI P., WU C., YANG Y., WANG Y., YU S., XIA S., CHU W., *Effects of microbubble ozonation on the formation of disinfection byproducts in bromide-containing water from Tai Lake*, Separation and Purification Technology, 2018, Vol. 193, 408–414.
- [115] LIU C., ZHANG Q., JIANG C.-H., CHEN W., *Performance and influencing factors of nitrate removed by magnetic resin from ground water*, China Environmental Science, 2014, Vol. 34, No. 1, 65–71.
- [116] LIU C., ZHU L., ZHANG G., WANG J., DENG Y., CHEN W., *Removal of nitrate from ground water by MIEX resins*, Fresenius Environmental Bulletin, 2016, Vol. 25, No. 1, 316–324.
- [117] LIU Z., YAN X., DRIKAS M., ZHOU D., WANG D., YANG M., QU J., *Removal of bentazone from micro-polluted water using MIEX resin: kinetics, equilibrium, and mechanism*, Journal of Environmental Sciences, 2011, Vol. 23, No. 3, 381–387.
- [118] LÓPEZ-ORTIZ C.M., SENTANA-GADEA I., VARÓ-GALVAÑ P., MAESTRE-PÉREZ S.E., PRATS R.D., *Effect of magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) on removal of emerging organic contaminants*, Chemosphere, 2018, Vol. 208, 433–440.
- [119] LÓPEZ-ORTIZ C.M., SENTANA-GADEA I., VARÓ-GALVAÑ P., MAESTRE-PÉREZ S.E., PRATS R.D., *The use of combined treatments for reducing parabens in surface waters: Ion-exchange resin and nanofiltration*, Science of the Total Environment, 2018, Vol. 639, 228–236.

- [120] LU X., SHAO Y., GAO N., CHEN J., ZHANG Y., WANG Q., LU Y., *Adsorption and removal of clofibric acid and diclofenac from water with MIEX resin*, Chemosphere, 2016, Vol. 161, 400–411.
- [121] LUCA C., *Organic ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter II: Methods and Instrumentation*, ed. I.D. Wilson, Elsevier, 2000, 1617–1632.
- [122] MA W., DAI J., DAI X., DA Z., YAN Y., *Preparation and characterization of chitosan/halloysite magnetic microspheres and their application for removal of tetracycline from an aqueous solution*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, No. 9, 4162–4173.
- [123] MATILAINEN A., GJESSING E.T., LAHTINEN T., HED L., BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M., *An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, 1431–1442.
- [124] MAUL G.A., KIM Y., AMINI A., ZHANG Q., BOYER T.H., *Efficiency and life cycle environmental impacts of ion-exchange regeneration using sodium, potassium, chloride, and bicarbonate salts*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 254, 198–209.
- [125] MERCER K., TAPLIN W., BORCHARDT J., LIN R., OKITA D., *Advanced pre-treatment with ion exchange technology for organic carbon removal*, [w:] *Proceedings American Water Works Association Annual Conference*, Orlando, FL, 2004.
- [126] MERGEN M., ZHAO O., RAYMOND M., GIBSON A., *Enhanced DOC removal with novel MIEX(R) resin in high SUVA waters*, [w:] *IWA Natural Organic Matter Research Conference*, Perth, WA, 2013.
- [127] MERGEN M.R.D., ADAMS B.J., VERO G.M., PRICE T.A., PARSONS S.A., JEFFERSON B., JARVIS P., *Characterisation of natural organic matter removed by magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup> Resin)*, Water Science and Technology: Water Supply, 2009, Vol. 9, No. 2, 199–205.
- [128] MERGEN M.R.D., *Impact of magnetic resin on DOC removal and downstream water treatment processes*, PhD Thesis, Centre for Water Science, Cranfield University, Bedfordshire, UK, 2008.
- [129] MERGEN M.R.D., JEFFERSON B., PARSONS S.A., JARVIS P., *Magnetic ion exchange resin treatment: impact of water type and resin use*, Water Research, 2008, Vol. 42, No. 8–9, 1977–1988.
- [130] *MIEX resin \ Regeneration*, IXOM Watercare, (<http://www.ixomwatercare.com/regeneration>), [dostęp: 19.11.2016].
- [131] *MIEX<sup>®</sup> Technology – Current Installations* – February 2013, Orica Watercare, 2013.
- [132] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., CELER K., *Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, tom 27, nr 2, 3–7.
- [133] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., SICIŃSKI T., STRÓŻ J., *Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, tom 27, nr 4, 19–26.
- [134] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX<sup>®</sup> do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 2, 23–26.
- [135] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA A., *Badania wpływu charakterystyki zanieczyszczeń organicznych wody powierzchniowej na zmianę zakresu stosowalności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 4, 45–48.
- [136] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA A., *Frakcja anionowa rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie uzdatnianej dla Wrocławia w ZPW Mokry Dwór*, Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 2007, tom 81, nr 4, 13–16.
- [137] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA A., *Wpływ układu oczyszczania wody na zakres stosowalności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 1, 11–17.
- [138] MOŁCZAN M., KARPIŃSKA-PORTELA A.M., *Ocena teoretycznych i praktycznych możliwości usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej*, Ochrona Środowiska, 2009, tom 31, nr 1, 31–36.



- [139] MOŁCZAN M., *Kinetyka procesu adsorpcji-biodegradacji na węglu aktywnym w układach technologicznych uzdatniania wody*, Praca doktorska, Politechnika Wrocławska, Instytut Inżynierii Ochrony Środowiska, raport ser. PRE-44/2000, Wrocław, 2000.
- [140] MOŁCZAN M., *Opis i interpretacja wyników testu kinetycznego procesu MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 1, 45–48.
- [141] MOŁCZAN M., *Proces magnetycznej wymiany anionowej w zadaniach* (w opracowaniu).
- [142] MOŁCZAN M., SZLACHTA M., KARPIŃSKA A., BIŁYK A., *Zastosowanie absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w ocenie jakości wody*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 4, 11–16.
- [143] MOŁCZAN M., WOLSKA W., *Usuwanie RWO z wody o małej wartości absorbancji właściwej przy użyciu nowego modelu żywicy anionowymiennej (MIEX<sup>®</sup>Gold)*, Ochrona Środowiska, 2016, tom 38, nr 2, 23–27.
- [144] MOŁCZAN M., *Wpływ dawki żywicy i czasu kontaktu na skuteczność usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 3, 35–38.
- [145] MOŁCZAN M., *Wpływ procesu wymiany anionowej na zmianę jakości wody charakteryzowanej wartościami absorbancji właściwej (SUVA) i barwy właściwej (SCOA)*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 2, 13–19.
- [146] MOŁCZAN M., *Wpływ warunków mieszania na kinetykę usuwania substancji organicznych z wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej*, Ochrona Środowiska, 2012, tom 34, nr 1, 9–16.
- [147] MOŁCZAN M., *Wpływ zjawiska pęcznienia na pomiar dawki żywicy jonowymiennej MIEX<sup>®</sup>*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 35, nr 2, 9–13.
- [148] MOŁCZAN M., *Zakres zmienności absorbancji właściwej w nadfiolecie (SUVA) w teście kinetycznym oczyszczania wody w procesie magnetycznej wymiany anionowej*, Ochrona Środowiska, 2008, tom 30, nr 2, 49–55.
- [149] MORRAN J.Y., DRIKAS M., COOK D., BURSILL D.B., *Comparison of MIEX treatment and coagulation on NOM character*, Water Science and Technology: Water Supply, 2004, Vol. 4, No. 4, 129–137.
- [150] *Nanofiltration treatment of MIEX<sup>®</sup> process waste, Ixom Watercare Technical Note*, ([http://media.wix.com/ugd/ce7fe1\\_20a77c9b87c649f3a8758d42d28e181f.pdf](http://media.wix.com/ugd/ce7fe1_20a77c9b87c649f3a8758d42d28e181f.pdf)) [dostęp: 11.12.2016].
- [151] NAWROCKI J., *Uzdatnianie wody. Część 1: Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
- [152] NEALE P.A., MASTRUP M., BORGMANN T., SCHÄFER A.I., *Sorption of micropollutant estrone to a water treatment ion exchange resin*, Journal of Environmental Monitoring, 2010, Vol. 12, No. 1, 311–317.
- [153] NEALE P.A., SCHÄFER A.I., *Magnetic ion exchange: Is there potential for international development?*, Desalination, 2009, Vol. 248, No. 1–3, 160–168.
- [154] NGUYEN T.V., ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., KANADASMY J., MATHES P., *Removal of organic matter from effluents by magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>)*, Desalination, 2011, Vol. 276, No. 1–3, 96–102.
- [155] NKAMBULE T.I., KRAUSE R.W., MAMBA B.B., HAARHOFF J., *Removal of natural organic matter from water using ion-exchange resins and cyclodextrin polyurethanes*, Physics and Chemistry of the Earth, 2009, Vol. 34, No. 13–16, 812–818.
- [156] OH H., URASE T., SIMAZAKI D., KIM H., *Effect of natural organic matter on adsorption of ionic and non-ionic pharmaceuticals to granular activated carbon*, Environment Protection Engineering, Vol. 39, No. 4, 15–28.
- [157] OŚCIK J., *Adsorpcja*, PWN, Warszawa, 1979.
- [158] OWEN D.M., AMY G.L., CHOWDHURY Z.K., PAODE R., McCOY G., VISCOSIL K., *NOM characterization and treatability*, Journal American Water Works Association, 1995, Vol. 87, No. 1, 46–63.

- [159] PALOMINO P.A., BOYER T.H., *Magnetic ion exchange (MIEX) treatment of surface water, groundwater, and landfill leachate wastewater: Effect on organic matter fluorescence*, Separation Science and Technology, 2013, Vol. 48, No. 15, 2277–2286.
- [160] PANSWAD T., ANAN C., *Impact of high chloride wastewater on an anaerobic/anoxic/aerobic process with and without inoculation of chloride acclimated seeds*, Water Research, 1999, Vol. 33, No. 5, 1165–1172.
- [161] PHETRAK A., LOHWACHARIN J., SAKAI H., MURAKAMI M., OGUMA K., TAKIZAWA S., *Simultaneous removal of dissolved organic matter and bromide from drinking water source by anion exchange resins for controlling disinfection by-products*, Journal of Environmental Sciences, 2014, Vol. 26, No. 6, 1294–1300.
- [162] PHETRAK A., LOHWACHARIN J., TAKIZAWA S., *Analysis of trihalomethane precursor removal from sub-tropical reservoir waters by a magnetic ion exchange resin using a combined method of chloride concentration variation and surrogate organic molecules*, Science of the Total Environment, 2016, Vol. 539, 165–174.
- [163] PONTIUS F.W., RENOUF N., McCUTCHEN R., *Magnetic ion exchange solves problems*, Opflow – American Water Works Association, 2006, Vol. 32, No. 8, 28–30.
- [164] QI S., SCHIDEMAN L.C., BOYER T.H., *Determining minimum ion exchange resin usage for NOM removal*, Journal of Environmental Engineering, 2012, Vol. 138, No. 10, 1058–1066.
- [165] RAJCA M., *The influence of selected factors on the removal of anionic contaminants from water by means of ion exchange MIEX<sup>®</sup>DOC process*, Archives of Environmental Protection, 2012, Vol. 38, No. 1, 115–121.
- [166] RAJCA M., WŁODYKA-BERGIER A., BODZEK M., BERGIER T., *MIEX<sup>®</sup>DOC process to remove disinfection by-product precursors*, Desalination and Water Treatment, 2017, Vol. 64, 372–377.
- [167] RECKHOW D.A., SINGER P.C., MALCOLM R.L., *Chlorination of humic materials: By-product formation and chemical interpretations*, Environmental Science and Technology, 1990, Vol. 24, No. 11, 1655–1664.
- [168] REEMTSMA T., THESE A., *Comparative investigation of low-molecular-weight fulvic acids of different origin by SEC-Q-TOF-MS: New insights into structure and formation*, Environmental Science and Technology, 2005, Vol. 39, No. 10, 3507–3512.
- [169] RIETVELD L.C., VAN DER HELM A.W.C., VAN SCHAGEN K.M., VAN DER AA L.T.J., *Good modelling practice in drinking water treatment, applied to Weesperkarspel plant of Waternet*, Environmental Modelling & Software, 2010, Vol. 25, No. 5, 661–669.
- [170] ROBINSON S.M., ARNOLD W.D., BYERS C.H., *Mass-transfer mechanisms for zeolite ion exchange in wastewater treatment*, AIChE Journal, 1994, Vol. 40, No. 12, 2045–2054.
- [171] ROBSON B.J., HAMILTON D.P., WEBSTER I.T., CHAN T., *Ten steps applied to development and evaluation of process-based biogeochemical models of estuaries*, Environmental Modelling & Software, Vol. 23, No. 4, 369–384.
- [172] ROKICKI C.A., BOYER T.H., *Bicarbonate-form anion exchange: affinity, regeneration, and stoichiometry*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 3, 1329–1337.
- [173] RUP M., *Optymalizacja procedury regeneracji żywicy MIEX<sup>®</sup>*, Magisterska praca dyplomowa, Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Wrocław, 2006.
- [174] *Salt quality for MIEX<sup>®</sup>DOC resin regeneration*, Ixom Watercare Technical Note ([https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1\\_2915d977f4884323859418289a8de03c.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1_2915d977f4884323859418289a8de03c.pdf)) [dostęp: 19.03.2018].
- [175] SARVER E., EDWARDS M., *Inhibition of copper pitting corrosion in aggressive potable waters*, International Journal of Corrosion, 2012, Vol. 2012, 1–16.
- [176] SCHREIBER B., SCHMALZ V., BRINKMANN T., WORCH E., *The effect of water temperature on the adsorption equilibrium of dissolved organic matter and atrazine on granular activated carbon*, Environmental Science and Technology, 2007, Vol. 41, No. 18, 6448–6453.

- [177] SEMMENS M.J., BURCKHARDT M., SCHULER D., DAVICH P., SLUNJSKI M., BOURKE M., NGUYEN H., *An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) for NOM removal*, [w:] Proceedings AWWA Annual Conference, Denver, 2000.
- [178] SENGUPTA A.K., LI P., MURRAY B.J., HARRISON S.D., VERO G.M., *Process for treating concentrated salt solutions containing DOC*. Patent US 7,540,965 B2, 02.06.2009.
- [179] SHAPIRO B., KULKARNI S., NACEV A., MURO S., STEPANOV P.Y., WEINBERG I.N., *Open challenges in magnetic drug targeting*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology, 2015, Vol. 7, No. 3, 446–457.
- [180] SHORROCK K., DRAGE B., *A pilot plant evaluation of the Magnetic Ion Exchange<sup>®</sup> process for the removal of dissolved organic carbon at Draycote water treatment works*, Water and Environmental Journal, 2006, Vol. 20, No. 2, 65–70.
- [181] SHUANG C., PAN F., ZHOU Q., LI A., LI P., *Magnetic polyacrylic anion exchange resin: preparation, characterization and adsorption behavior of humic acid*, Industrial and Engineering Chemical Research, 2012, Vol. 51, No. 11, 4380–4387.
- [182] SHUANG C., WANG M., LI P., LI A., ZHOU Q., PAN F., ZHOU W., *Adsorption of humic acid fractions with different molecular weight by magnetic polyacrylic anion exchange resin*, Journal of Soils and Sediments, 2014, Vol. 14, No. 2, 312–319.
- [183] SHUANG C., WANG M., ZHOU Q., ZHANG M., ZHOU Y., *Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 14, 4417–4426.
- [184] SILLANPÄÄ M., LEVCHUK I., *Ion Exchange*, [w:] *Natural Organic Matter in Water: Characterization and Treatment Methods*, Butterworth-Heinemann, 2015.
- [185] SINGER P.C., BILYK K., *Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 16, 4009–4022.
- [186] SINGER P.C., BOYER T.H., HOLMQUIST A., MORRAN J., BOURKE M., *Integrated analysis of NOM removal by magnetic ion exchange*, Journal of American Water Works Association, 2009, Vol. 101, No. 1, 65–73.
- [187] SINGER P.C., SCHNEIDER M., EDWARDS-BRANDT J., BUDD G.C., *MIEX for removal of DBP precursors: Pilot-plant findings*, Journal AWWA, 2–7, Vol. 99, No. 4, 128–139.
- [188] SINHA S., AMY G., YOON Y., HER N., *Arsenic removal from water using various adsorbents: magnetic ion exchange resins, hydrous iron oxide particles, granular ferric hydroxide, activated alumina, sulfur modified iron, and iron oxide-coated microsand*, Environmental Engineering Research, 2011, Vol. 16, No. 3, 165–173.
- [189] SLUNJSKI M., BILYK A., CELER K., *Usuwanie substancji organicznych z wody na makroporowatych namagnetyzowanych żywicach anionowych MIEX<sup>®</sup>*, Ochrona Środowiska, 2004, tom 26, nr 2, 11–14.
- [190] SLUNJSKI M., CADEE K., TATTERSALL J., *MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process*, [w:] Proceedings Aquatech, Amsterdam, 2000.
- [191] SO S.H., CHOI I.H., KIM H.C., MAENG S.K., *Seasonally related effects on natural organic matter characteristics from source to tap in Korea*, Science of the Total Environment, 2017, Vol. 592, 584–592.
- [192] SUMMERS R.S., KNAPPE D.R., SNOEYINK V.L., *Adsorption of organic compounds by activated carbon*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [193] ŚWIETLIK J., LASKOWSKI T., KOZYATNYK I., *Adsorption of natural organic matter onto the products of water-pipe corrosion*, Water Air & Soil Pollution, 2015, Vol. 226, 225(1–9).
- [194] SYMONS J.M., FU P.L.-K., KIM.H.-S., *The use of anion exchange resins for the removal of natural organic matter from municipal water*, [w:] Proceedings of the International Water Conference, Engineering Society, Pittsburg, 1992.
- [195] TAK S., VELLANKI B.P., *Natural organic matter as precursor to disinfection byproducts and its removal using conventional and advanced processes: state of the art review*, Journal of Water and Health, 2018, Vol. 16, No. 5, 681–703.

- [196] TAN Y., KILDUFF J.E., *Factors affecting selectivity during dissolved organic matter removal by anion-exchange resins*, Water Research, 2007, Vol. 41, No. 18, 4211–4221.
- [197] TANG Y., LIANG S., GUO H., YOU H., GAO N., YU S., *Adsorptive characteristics of perchlorate from aqueous solutions by MIEX resin*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2013, Vol. 417, 26–31.
- [198] TANG Y., LIANG S., YU S., GAO N., ZHANG J., HAICHENG G., WANG Y., *Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, Vol. 406, 61–67.
- [199] TIPPING E., *Cation Binding by Humic Substances*, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2005.
- [200] URQUIDI J., SINGH S., CHO C.H., ROBINSON G.W., *Temperature and pressure effects on the structure of liquid water*, Journal of Molecular Structure, 1999, Vol. 485–486, 363–371.
- [201] USSIRI D.A.N., JOHNSON C.E., *Sorption of organic carbon fractions by spodosol mineral horizons*, Soil Science Society of America Journal, 2004, Vol. 68, No. 1, 253–262.
- [202] VAN LOON G.W., DUFFY S.J., *Environmental Chemistry. A Global Perspective*, Chapter 12, [w:] *Organic matter in water*, Oxford University Press, Oxford, 2005.
- [203] VERDICT L., CLOSSET W., D'HAESELEER V., CROMPHOUT J., *Applicability of ion exchange for NOM removal from a sulfate-rich surface water incorporating full reuse of the brine*, Water Science and Technology: Water Supply, 2012, Vol. 12, No. 6, 878–887.
- [204] VERO G.M., BROWNE A.M., *Magnetic resin separator*. Patent US 8,623,216 B2, 07.01.2014.
- [205] VERO G.M., PRICE A., RITCHIE C.B., *Water polishing process*. Patent US 9,011,693 B2, 21.04.2015.
- [206] VERO G.M., RITCHIE C.B., HOLMQUIST A., *Method for contacting liquid with ion exchange resin*. Patent US 7,785,474 B2, 31.08.2010.
- [207] WALKER K.M., BOYER T.H., *Long-term performance of bicarbonate-form anion exchange: Removal of dissolved organic matter and bromide from the St. Johns River, FL, USA*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 9, 2875–2886.
- [208] WANG L., LIU L., ZHANG Z., ZHAO B., LI J., DONG B., LIU N., *17 $\alpha$ -Ethinylestradiol removal from water by magnetic ion exchange resin*, Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, Vol. 26, 864–869.
- [209] WANG Q., LI A., WANG J., SHUANG C., *Selection of magnetic anion exchange resins for the removal of dissolved organic and inorganic matters*, Journal of Environmental Sciences, 2012, Vol. 24, No. 11, 1891–1899.
- [210] WANG T., PAN X., BEN W., WANG J., HOU P., QIANG Z., *Adsorptive removal of antibiotics from water using magnetic ion exchange resin*, Journal of Environmental Sciences, 2017, Vol. 52, 111–117.
- [211] WANG W., MA Y., LI A., ZHOU Q., ZHOU W., JIN J., *Two novel multi-functional magnetic adsorbents for effective removal of hydrophilic and hydrophobic nitroaromatic compounds*, Journal of Hazardous Materials, 2015, Vol. 294, 158–167.
- [212] WARTON B., HEITZ A., ZAPPIA L.R., FRANZMANN P.D., MASTERS D., JOLL C.A., ALESSANDRINO M., ALLPIKE B., O'LEARY B., KAGI R.I., *Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility*, Journal AWWA, 2007, Vol. 99, No. 1, 89–101.
- [213] WĄSOWSKI J., ZALESKA B., *Usuwanie materii organicznej z wody infiltracyjnej na przykładzie badań w Zakładzie Wodociągu Praskiego w Warszawie*, Ochrona Środowiska, 2007, vol. 29, No. 4, 41–48,
- [214] WATSON K., FARRE M.J., KNIGHT N., *Enhanced coagulation with powdered activated carbon or MIEX<sup>®</sup> secondary treatment: a comparison of disinfection by-product formation and precursor removal*, Water Research, 2015, Vol. 68, 454–466.
- [215] WEI Q.-S., FENG C.-H., WANG D.-S., SHI B.-Y., ZHANG L.-T., WEI Q., TANG H.-X., *Seasonal variations of chemical and physical characteristics of dissolved organic matter and tri-*

- halomethane precursors in a reservoir: a case study*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 150, No. 2, 257–264.
- [216] WELSH W.D., *Water balance modelling in Bowen, Queensland, and the ten iterative steps in model development and evaluation*, Environmental Modelling & Software, 2008, Vol. 23, No. 2, 195–205.
- [217] WERT E.C., EDWARDS-BRANDT J.C., SINGER P.C., BUDD G.C., *Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEX)<sup>®</sup> pretreatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation*, Ozone: Science and Engineering, 2005, Vol. 27, No. 5, 371–379.
- [218] WHITE M.C., THOMPSON J.D., HARRINGTON G.W., SINGER P.C., *Evaluating criteria for enhanced coagulation compliance*, Journal of American Water Works Association, 1997, Vol. 89, No. 5, 64–77.
- [219] WILKES D., *Magnetic Ion Exchange (MIEX)<sup>®</sup> technology: A lower cost alternative to GAC for DBP control* (prezentacja), O'Brien & Gere, 2012, (nysawwa.org/docs/pdfs/Session%207%20MIEX%20A%20Lower%20Cost%20Alternative%20to%20GAC.pdf) [dostęp: 1.06.2016].
- [220] WOLSKA M., *An evaluation of organic substance fraction removal during ion exchange with Miex-DOC resin*, Environmental Science and Pollution Research, 2015, Vol. 22, 10360–10366.
- [221] WOLSKA M., *Changes in water biostability levels during an ion-exchange process using Miex-DOC resin*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2015, Vol. 64, No. 4, 415–424.
- [222] WU J., *Chloramine and Miex control of disinfection byproducts formed from an alluvial aquifer water source*, MSc Thesis, Faculty of the Graduate School, University of Missouri-Columbia, 2010.
- [223] XU J., XUA W., WANG D., SANG G., YANG X., *Evaluation of enhanced coagulation coupled with magnetic ion exchange (MIEX) in natural organic matter and sulfamethoxazole removals: The role of Al-based coagulant characteristic*, Separation and Purification Technology, 2016, Vol. 167, 70–78.
- [224] XU Z., JIAO R., LIU H., WANG D., CHOW C.W.K., DRIKAS M., *Hybrid treatment process of using MIEX and high performance composite coagulant for DOM and bromide removal*, Journal of Environmental Engineering ASCE, 2013, Vol. 139, No. 1, 79–85.
- [225] XU Z., JIAO R., YAN X., WANG D., DRIKAS M., MORRAN J., *Competitive removal of DOM and bromide in raw waters by MIEX and iron coagulation*, Water Science & Technology: Water Supply, 2013, Vol. 13, No. 1, 123–129.
- [226] YARNELL P.A., *Powdered resins: continuous ion exchange*, [w:] *Encyclopedia of Separation Science – Chapter III: Practical Applications*, ed. I.D. Wilson, Elsevier Science Ltd., 2000, 3973–3981.
- [227] ZHANG J., AMINI A., O'NEAL J.A., BOYER T.H., ZHANG Q., *Development and validation of a novel modeling framework integrating ion exchange and resin regeneration for water treatment*, Water Research, 2015, Vol. 84, 255–265.
- [228] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., NGUYEN H., *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, 85–93.
- [229] ZHANG X., LU X., LI S., ZHONG M., SHI X., LUO G. DING L., *Investigation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption onto MIEX resin: Optimization using response surface methodology*, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2014, Vol. 45, No. 4, 1835–1841.
- [230] ZHOU Q., M. ZHANG M.C., SHUANG C.D., LI Z.Q., LI A.M., *Preparation of a novel magnetic powder resin for the rapid removal of tetracycline in the aquatic environment*, Chinese Chemical Letters, 2012, Vol. 23, No. 6, 745–748.
- [231] ZHU Y., GAO N., WANG Q., WEI X., *Adsorption of perchlorate from aqueous solutions by anion exchange resins: effects of resin properties and solution chemistry*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, Vol. 468, 114–121.



## 8. Współdziałanie z innymi procesami

Procesy jednostkowe oczyszczania wody nie są stosowane samodzielnie, lecz w sekwencji procesowej złożonej z kilku następujących po sobie metod służących separacji zanieczyszczeń, zmianom właściwości wody i zabezpieczeniu jej jakości. Potrzeba korzystania z wielu metod ma swoje źródło w ilościowym oraz jakościowym zróżnicowaniu zanieczyszczeń wody, szczególnie organicznych [5]. W tym kontekście proces wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych stanowi zaledwie jedno z ogniw ciągu technologicznego. Jego istotnym wyróżnikiem jest ulokowanie procesu na początku układu technologicznego. Lin i wsp. [60] dowodzą, że wstępne oczyszczanie wody w tym procesie, poprzedzające konwencjonalny układ technologiczny z koagulacją i adsorpcją stanowi najlepszą opcję technologiczną w usuwaniu dużych zawartości NMO z wody. Technologia ujawnia najwięcej swoich zalet pełniąc rolę procesu wstępnego [69]. Stąd istotne znaczenie mają skutki działania procesu dla funkcjonowania procesów następujących po nim. Na podstawie dotychczasowych doświadczeń z wykorzystaniem magnetycznej wymiany anionowej w układach oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia można stwierdzić, że metoda ta:

- nie jest stosowana jako proces samodzielny,
- raczej nie zastępuje innych technik oczyszczania wody, lecz stanowi ich uzupełnienie,
- może być weryfikowana pod kątem stosowania w różnych miejscach układu technologicznego, jednak zdecydowanie dominującą lokalizację stanowi początek układu, a wręcz pozycja pierwszego procesu w układzie,
- oceniana jest zarówno poprzez jej indywidualne zdolności oczyszczania wody, jak i oddziaływanie na skuteczność oraz funkcjonowanie (efekty technologiczne, żywotność i zużycie materiałów, koszty inwestycji, a zwłaszcza eksploatacji, itp.) kolejnych procesów technologicznych.

Ostatni z wymienionych aspektów jest rozważany przy każdym wdrożeniu procesu. Zagadnienie jest ważne, lecz na tyle obszerne, że nie sposób omówić je całościowo w ramach jednego z rozdziałów pracy poświęconej charakterystyce jednego procesu i to prowadzonej w ściśle określonym ujęciu. Z tego względu zostaną tu poruszone tylko zasadnicze kwestie pozwalające na zbudowanie ogólnego obrazu relacji wymia-

ny anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych z innymi kluczowymi procesami jednostkowymi oczyszczania wody.

## 8.1. Koagulacja

Koagulacja wraz sedimentacją i filtracją jest najpowszechniej wykorzystywanym i uznawanym za ekonomicznie racjonalne rozwiązaniem technologicznym usuwania substancji organicznych z wody [5]. Koagulacja umożliwia usunięcie znaczącej frakcji NMO, aczkolwiek jej wielkocząsteczkowe składniki o charakterze hydrofobowym są usuwane z większą skutecznością niż małowcząsteczkowe związki o cechach hydrofilowych [63, 79]. Proces wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej był opracowywany z myślą o stworzeniu dopełnienia koagulacji w zakresie usuwania dodatkowych frakcji NMO [11]. Z tego względu związki procesu z koagulacją są szeroko badane i weryfikowane od początków stosowania metody. Można dostrzec wiele podobieństw pomiędzy tymi procesami, jak np.:

- cel stosowania,
- pozycja w układzie technologicznym,
- budowa reaktorów.

Jednym z podstawowych pytań stawianych w kontekście współdziałania obu metod jest kwestia kolejności ich użycia [43, 63]. Brak przykładów stosowania koagulacji jako procesu wyprzedzającego magnetyczną wymianę anionową w skali technicznej wskazuje, że przeciwna opcja jest korzystniejsza. Bolto i wsp. [6] sugerują, że usunięcie obdarzonej ładunkiem małowcząsteczkowej frakcji NMO przed koagulacją powoduje szybszą sedimentację kłaczków, mniejszą zawartość składników organicznych w wodzie oczyszczonej oraz zmniejszenie wymaganej dawki koagulantu do 25% jej pierwotnej wartości [82]. W pracy [43] stwierdzono nawet sześciokrotne zmniejszenie wartości dawki koagulantu. Zmniejszenie wartości dawki jest najczęściej przywoływanym efektem użycia wymiany anionowej przed koagulacją [43, 47, 66–68, 76, 80, 82]. Stwierdzono również mniejsze zapotrzebowanie jednostkowe koagulantu (Al/RWO) oraz obniżenie dawki wobec jej wartości teoretycznej [70].

Inne korzyści dotyczą właściwości kłaczków koagulacyjnych powstających w koagulacji wody poddanej uprzednio działaniu wymiany anionowej. Według Jeffersona i wsp. [48] koagulacja poprzedzona wymianą anionową generuje kłaczkami o większym rozmiarze (o 40%), wytrzymałości i trwałości (mają większą odporność na działanie naprężeń ścinających). Są one ponadto cięższe i łatwiej sedimentują. Właściwości te są tłumaczone jako skutek pozostawienia w roztworze głównie dużych struktur organicznych niepodatnych na usuwanie w wymianie anionowej [48]. Ponadto proporcje zmian RWO oraz dawki koagulantu po wymianie anionowej skutkują zmniejszeniem zawartości NMO w agregatach [45], co ma korzystny wpływ na ich właściwości sepa-



racyjne [46]. Efekt ten badano i potwierdzono wielokrotnie [13, 45, 65, 92]. Należy dodać, że był on obserwowany również po użyciu innych anionitów [30].

Wzmocnienie kłaczków i zmniejszenie dawki koagulantu mają dalsze konsekwencje w postaci zmniejszenia:

- ilości osadu koagulacyjnego,
- obciążenia filtrów zawiesinami wynoszonymi z osadników,
- zapotrzebowania na środki do korekty pH,
- zapotrzebowania na środki dezynfekcyjne,
- zawartości glinu lub żelaza (pochodzących od używanych koagulantów) w wodzie oczyszczonej.

Obie metody dobrze uzupełniają się w funkcjach usuwania prekursorów ubocznych produktów utleniania lub dezynfekcji [10, 18, 22, 24, 31, 32, 47, 64, 76, 83, 87]. Przy czym nie jest to efekt przypisywany wyłącznie procesowi wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych. Równie dobre rezultaty przynosi współdziałanie procesu SIX<sup>®</sup> i koagulacji [25].

## 8.2. Separacja membranowa

O ile temat kolejności stosowania procesów wymiany anionowej i koagulacji bywa podejmowany, to w wypadku separacji membranowej sytuacja jest jednoznaczna. Hasło „pretreatment” jest nieodłącznie kojarzone z wykorzystaniem procesów membranowych w oczyszczaniu wody [81]. Głównym sposobem przygotowania wody do separacji membranowej jest wykorzystanie koagulacji [12, 19, 36, 50, 91]. Wymiana anionowa na proszkowych adsorbentach magnetycznych jako proces o pokrewnym działaniu również pełni podobną rolę. Proces weryfikowano pod kątem współdziałania z systemami membran o różnych rozdzielczościach: od mikrofiltracji (MF), przez ultra- i nanofiltrację (UF, NF) po odwróconą osmozę (RO) [9]. Głównym celem takiego postępowania jest ograniczenie zjawiska blokowania membran [9].

Zawarte w wodzie substancje organiczne nie są jedynym czynnikiem odpowiedzialnym za blokowanie membran [41], ale z uwagi na powszechną obecność i zróżnicowanie należą do tych, którym poświęca się najwięcej uwagi. W analizie niskociśnieniowych procesów membranowych (MF i UF) zwraca się uwagę przede wszystkim na frakcję koloidalną NMO [35, 40, 42, 58]. Wstępne oczyszczanie wody w procesie wymiany anionowej ma swój udział w jej usuwaniu [17, 23, 43], jednak znacznie lepsze rezultaty ograniczania blokowania membran MF i UF dają zastosowanie procesu wraz z koagulacją [23, 40, 43]. Duża liczba prowadzonych badań [8, 9, 13, 16, 17, 21, 26, 41, 51–53, 55, 56, 71, 72, 78, 84] sugeruje, że osłonowa rola wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych wobec systemów membran MF i UF została powszechnie dostrzeżona. Znacznie mniejsze zainte-

resowanie towarzyszy współdziałaniu procesu z systemami membran średnio- i wysokociśnieniowych (NF i RO). Potwierdzono mniejsze blokowanie membran nanofiltracyjnych po magnetycznej wymianie anionowej [4, 54, 62]. Niemniej jednak, z uwagi na znaczące usuwanie NMO w kombinacji z niskociśnieniowymi procesami membranowymi, wymiana anionowa na proszkowych żywicach magnetycznych bywa też postrzegana jako alternatywa dla nanofiltracji, stosowanej w celu usuwania związków organicznych z wody [7, 8]. Najmniejsze znaczenie przypisuje się procesom wymiany anionowej poprzedzającym stosowanie odwróconej osmozy [9]. Literatura dostarcza zarówno dowody na zmniejszenie blokowania membran RO [44], jak i na brak takiego oddziaływania [39] w efekcie użycia wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej jako procesu poprzedzającego. W tym wypadku wiele może zależeć od charakterystyki oczyszczanej wody, a blokowanie przez składniki nieorganiczne, np. odpowiedzialne za twardość wody, może mieć znaczenie dominujące [44]. Wówczas dla uzyskania efektu zmniejszenia blokowania membrany RO korzystniejsze byłoby wykorzystanie procesu wymiany kationowej [44] lub innej techniki zmiękczenia wody.

W układach hybrydowych (podrozdział 6.4) współdziałanie obu procesów ma dodatkową funkcję, którą jest pełniona przez membranę funkcja separatora żywicy [74, 95].

### 8.3. Ozonowanie

W procesie ozonowania oczyszczanej wody dochodzi do zmiany struktury zawartych w niej związków organicznych [59, 75, 96]. Efekt ten może mieć wpływ na podatność tych substancji na usuwanie w wymianie anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych. Z drugiej strony, separacja anionowymienna, nie tylko zmniejsza zawartość RWO, ale pozostawia w wodzie wyselekcjonowane frakcje NMO, co może znaleźć odzwierciedlenie w zmienionym jednostkowym zapotrzebowaniu na ozon ( $O_3/RWO$ ). Johnson i Singer [49] stwierdzili trzy istotne efekty działania wymiany anionowej wpływające na późniejsze reakcje z ozonem:

- proces w znacznym stopniu zmniejsza zawartość związków organicznych,
- proces preferuje usuwanie substancji organicznych o dużej barwie oraz absorbancji w UV, które cechuje zwiększone zapotrzebowanie na ozon do ich utlenienia,
- proces usuwa bromki, które są prekursorami bromianów oraz bromowanych ubocznych produktów dezynfekcji.

Potwierdzili to także Wert i wsp. [89], zauważając ponadto, że:

- magnetyczna wymiana anionowa wpływa korzystnie na dwa kluczowe czynniki ograniczające wykorzystanie procesu ozonowania w oczyszczaniu wody – zapotrzebowanie na ozon oraz powstawanie bromianów,

- proces wymiany anionowej poprzedzający ozonowanie istotnie zwiększa skuteczność dezynfekcji ozonem.

Według Grefte i wsp. [28] taka sekwencja procesów, w której ozonowanie jest poprzedzone usuwaniem NMO za pomocą wymiany anionowej wpływa na poprawę stabilności wody w sieci wodociągowej. W innej pracy, opartej na wykorzystaniu reaktora typu FIX z żywicą Lewatit VP OC 1071, Grefte i wsp. [29], wspierając się tezami pracy [86], przedstawiają bardziej złożony obraz problemu. Zwracają uwagę na znaczenie czynnika czasu i szybkości reakcji, a także struktury substancji organicznych zawartych w wodzie surowej i po wymianie anionowej, od których może zależeć finalny efekt ozonowania. Autorzy [86] nie mają jednak wątpliwości, że wymiana anionowa stanowi najlepszą dostępną opcję przygotowania wody do procesu ozonowania.

Pozytywny efekt zatrzymywania bromków w procesie magnetycznej wymiany anionowej stosowanym w celu usuwania NMO jest tylko pewnym skutkiem ubocznym, mającym źródło w selektywności anionitu (podrozdziały 4.6 i 7.11.6). Traktują o tym liczne doniesienia [10, 26, 49, 82, 93, 94]. Proces, w którym usuwanie bromków stanowiłoby cel podstawowy będzie wymagał zastosowania zmienionych wartości parametrów procesowych, w szczególności zaś mniejszego obciążenia adsorbentu.

Znany jest jeden przykład stosowania ozonowania przed procesem wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej [90]. Dotyczy on potrzeby utlenienia siarczków w wodzie podziemnej. Przy okazji uzyskano nieco lepsze usuwanie RWO przy zwiększonym obciążeniu adsorbentu. Świadczy to o wzroście podatności składników organicznych na separację anionowymienną, która może wynikać z większej polarności oraz mniejszych rozmiarów cząsteczek NMO po ozonowaniu. Ozonowanie prowadzi między innymi do rozpadu struktur aromatycznych i tworzenia substancji alifatycznych zawierających grupy funkcyjne o potencjalnie anionowym charakterze ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ) [69, 77]. Z podobnym przeznaczeniem mogą być również wykorzystywane procesy pogłębionego utleniania [1].

## 8.4. Adsorpcja

Proces wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych bywa traktowany jako rozwiązanie konkurencyjne wobec adsorpcji z wykorzystaniem węgla aktywnych. Zwolennicy obu procesów znajdują liczne argumenty na poparcie swojego stanowiska. To dość archaiczne spojrzenie. U źródła prób stosowania wymiany jonowej do usuwania NMO nie leżała potrzeba poszukiwania alternatywy dla koagulacji czy adsorpcji fizycznej. Chodziło o zwiększenie zakresu usuwanych substancji organicznych. Oznacza to, że już od wielu dziesięcioleci dostrzegano taką potrzebę. Tym bardziej potrzeba ta jest aktualna dzisiaj, gdy zarówno różnorodność zawartych w wodach składników organicznych (nie tylko pochodzenia naturalnego) oraz wyma-

gania co do jakości wody oczyszczonej są większe. O zakresach separacyjnych NMO w procesach wymiany anionowej i adsorpcji GWA lub PWA była już mowa w podrozdziałach 6.4 i 7.11.2. Współdziałanie pylistego węgla aktywnego z wymianą anionową należy widzieć raczej w postaci procesu skojarzonego (podrozdział 6.4), gdy w wypadku zastosowania granulowanego węgla aktywnego oba procesy są rozłączne. Zasadniczą cechą adsorbentów węglowych, wyróżniającą je wobec adsorpcji jonowymiennej, jest niepolarny lub słabo polarny charakter powierzchni węgla aktywnych [85] i wynikające stąd preferencje separacyjne wobec poszczególnych frakcji NMO [60].

Do kluczowych efektów stosowania procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych, samodzielnie lub z koagulacją przed procesem adsorpcji z udziałem GWA należy zaliczyć:

- zmniejszenie stężenia i ładunku substancji organicznych zasilających złoża GWA,
- zawężenie zakresu zawartości RWO w zasilaniu złóż GWA, a tym samym zmniejszenie ryzyka skokowej zmiany stanu równowagi adsorpcji, co wpływa na obniżenie skuteczności adsorpcji po obniżeniu stężenia RWO,
- usunięcie frakcji NMO mniej podatnych na adsorpcję na węglach aktywnych, a tym samym udostępnienie większej pojemności adsorbentu dla substancji o dużym powinowactwie separacyjnym wobec adsorbentów węglowych,
- wydłużenie cyklu adsorpcji, a w skrajnych wypadkach umożliwienie długotrwałej eksploatacji złóż dzięki wykorzystaniu ich aktywności biologicznej (łatwo adsorbowane frakcje NMO są przeważnie również podatne na biodegradację [57]).

W autorskiej pracy [67] badano usuwanie RWO z wody indywidualnie w procesach koagulacji, wymiany anionowej i adsorpcji w złożu GWA, a także w sekwencjach tych procesów: koagulacja–adsorpcja GWA (1), wymiana anionowa–adsorpcja GWA (2), wymiana anionowa–koagulacja–adsorpcja GWA (3). Odnotowano podobną skuteczność procesów wymiany anionowej oraz adsorpcji, wyraźnie większą niż w wypadku koagulacji. Jednak największy wzrost skuteczności osiągnano poprzez połączenie procesów w sekwencji (2). Uzupełnienie jej o koagulację (3) przynosiło już tylko niewielką poprawę. Niepublikowane dane uzyskane na potrzeby pracy [67] wskazują, że proces magnetycznej wymiany anionowej wpływa także na równowagę adsorpcji w złożu GWA, a wpływ ten jest dużo większy niż odnotowany w wypadku zastosowania wstępnej koagulacji. Przebieg izoterm adsorpcji na GWA pokazuje, że tym samym wartościom stężenia równowagowego w wodzie po procesie wymiany anionowej odpowiadają istotnie większe wartości adsorpcji, niż w odniesieniu do wody pozbawionej kontaktu z anionitem. Model izoterm Langmuira wskazuje w tym wypadku na zwiększenie pojemności adsorbentu w usuwaniu frakcji NMO pozostałych w wodzie po procesie wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej. Proces wymiany anionowej powoduje jakościową zmianę w następującym po nim procesie adsorpcji z użyciem węgla aktywnego – zmienia przebieg izoterm adsorpcji.

Dowodem na suplementarne działanie procesów wymiany anionowej, koagulacji i adsorpcji w usuwaniu NMO z wody są autorskie wyniki [70] uzyskane w sekwencji procesowej: wymiana anionowa–koagulacja–adsorpcja PWA. Pokazują one, że wykorzystanie tych trzech metod umożliwia pozostawienie tylko śladowych ilości NMO w wodzie oczyszczonej ( $0,2 \text{ gC/m}^3$ ), wobec  $25 \text{ gC/m}^3$  w wodzie surowej. Dużą skuteczność (usunięcie 87% RWO) połączonych metod wykazał też Lin [60]. Na pozytywne efekty łączenia w jednym ciągu technologicznym procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej z adsorpcją przy użyciu węgla aktywnych zwrócono uwagę także w pracach [27, 32, 88].

Jednym z kluczowych czynników determinujących rolę wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych oraz adsorpcji w GWA w ciągu technologicznym jest dostępność regeneracji. Z uwagi na możliwość prowadzenia regeneracji na miejscu, adsorbenty jonowymienne mogą pracować w krótkich cyklach roboczych, zaś złoża granulowanego węgla aktywnego w zasadzie pozbawione tej możliwości są projektowane do długich cykli pracy. Upowszechnienie rozwiązań technicznych regeneracji węgla aktywnych w miejscu ich stosowania [73] może w przyszłości istotnie zmienić te relacje.

## 8.5. Inne procesy

Do mniej typowych interakcji procesowych można zaliczyć wymianę anionową skojarzoną ze zmiękczeniem wody. Wykazano, że zastosowanie procesu przed usuwaniem twardości węglanowej metodą strącania prowadzi do zwiększenia skuteczności metody przy mniejszej dawce środka alkalizującego [37]. Obserwowany efekt ma związek z inhibicyjnym działaniem NMO wobec krystalizacji węglanu wapnia [61]. Proces zmiękczenia wody może być także realizowany w systemie jonitowym, a magnetyczne adsorbenty: kationowymienny (MIEX<sup>®</sup>Plus) oraz anionowymienny mogą pracować we wspólnym reaktorze [2]. W podobnym systemie można prowadzić eksploatację magnetycznej żywicy anionowymiennej z konwencjonalnym, niemagnetycznym kationitem [3, 15, 38]. Oba procesy mogą w większym stopniu niż każdy z osobna chronić przed blokowaniem membrany odwróconej osmozy [44].

Jak każdy proces zdolny do usuwania związków organicznych z wody, tak i zastosowanie wymiany anionowej oddziałuje również na technologicznie odległy proces, jakim jest dezynfekcja. Efektem jest zmniejszenie zapotrzebowania na środek dezynfekcyjny oraz mniejsze generowanie ubocznych produktów dezynfekcji zawierających substancje organiczne i/lub bromki [32, 33]. Niektórzy autorzy łączą umieszczenie procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym w układzie technologicznym z ograniczeniem wtórnego wzrostu mikroorganizmów [10] oraz większą stabilnością mikrobiologiczną wody w sieci wodociągowej [20]. Ogranicza-

nie zdolności rozwojowych populacji mikroorganizmów można wiązać nie tylko z usuwaniem organicznych składników pokarmowych, ale także z większą skutecznością flokulacji i wynikającym stąd zatrzymaniem komórek [34].

## Literatura do rozdziału 8

- [1] *Advanced oxidation pretreatment for the MIEX<sup>®</sup>DOC process*, Ixom Watercare Technical Note ([https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1\\_f8df43c47d184fbaa2ae72ac5ffc6523.pdf](https://docs.wixstatic.com/ugd/ee7fe1_f8df43c47d184fbaa2ae72ac5ffc6523.pdf)) [dostęp: 15.09.2018].
- [2] APELL J.N., BOYER T.H., *Combined ion exchange treatment for removal of dissolved organic matter and hardness*, *Water Research*, 2010, Vol. 44, No. 8, 2419–2430.
- [3] ARIAS-PAIC M., CAWLEY K.M., BYG S., ROSARIO-ORTIZ F.L., *Enhanced DOC removal using anion and cation ion exchange resins*, *Water Research*, 2016, Vol. 88, 981–989.
- [4] ARYAL A., SATHASIVAN A., HEITZ A., ZHENG G., NIKRAZ H., GINIGE M.P., *Combined BAC and MIEX pre-treatment of secondary wastewater effluent to reduce fouling of nanofiltration membranes*, *Water Research*, 2015, Vol. 70, 214–223.
- [5] BHATNAGAR A., SILLANPÄÄ M., *Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review*, *Chemosphere*, 2017, Vol. 166, 497–510.
- [6] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., *Ion exchange for the removal of natural organic matter*, *Reactive and Functional Polymer*, 2004, Vol. 60, No. (Special Issue), 171–182.
- [7] BOND T., GOSLAN E.H., PARSONS S.A., JEFFERSON B., *Disinfection by-product formation of natural organic matter surrogates and treatment by coagulation, MIEX<sup>®</sup> and nanofiltration*, *Water Research*, 2010, Vol. 44, 1645–1653.
- [8] BOURKE M., HARRISON S., LONG B., LEBEAU T., *MIEX<sup>®</sup> resin pretreatment followed by microfiltration as an alternative to nanofiltration for DBP precursor removal*, [w:] *Proceedings of the AWWA Membrane Technology Conference*, Denver, Colo., 2001.
- [9] BOYER T.H., *Removal of dissolved organic matter by magnetic ion exchange resin*, *Water Pollution: Current Pollution Reports*, 2015, Vol. 1, No. 3, 142–154.
- [10] BOYER T.H., SINGER P.C., *Bench-scale testing of a magnetic ion exchange resin for removal of disinfection by-product precursors*, *Water Research*, 2005, Vol. 39, No. 7, 1265–1272.
- [11] BURSILL D.B., HINE P.T., MORRAN J.Y., *The effect of natural organics on water treatment processes*, [w:] *Proceedings of the Australian Water & Wastewater Association*, 11th Federal Convention, 1985.
- [12] CHEN Y., DONG B.Z., GAO N.Y., FAN J.C., *Effect of coagulation pretreatment on fouling of an ultrafiltration membrane*, *Desalination*, 2007, Vol. 204, No. 1–3, 181–188.
- [13] CHOI Y.H., KWEON J.H., JEONG Y.M., KWON S., KIM H.-S., *Effects of magnetic ion-exchange resin addition during coagulation on floc properties and membrane filtration*, *Water Environment Research*, 2010, Vol. 82, No. 3, 259–266.
- [14] CHOW C., COOK D., DRIKAS M., *Evaluation of magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup>) and alum treatment for formation of disinfection by-products and bacterial regrowth*, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2002, Vol. 2, No. 3, 267–274.
- [15] COMSTOCK S.E., BOYER T.H., *Combined magnetic ion exchange and cation exchange for removal of DOC and hardness*, *Chemical Engineering Journal*, 2014, Vol. 241, 366–375.
- [16] CROMPHOUT J., VERDICT L., MARTIN E., VANHOUCHE R., VANHULLEBUSCH T., *Comparison between magnetic ion exchange resin-ultrafiltration and enhanced coagulation–filtration for the treatment of an NOM loaded surface water*, *Water Science and Technology: Water Supply*, 2008, Vol. 8, No. 6, 643–651.

- [17] DIXON M.B., MORRAN J.Y., DRIKAS M., *Extending membrane longevity by using MIEEX as a pre-treatment*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2010, Vol. 59, No. 2–3, 92–99.
- [18] DOEDERER K., ILIEVA Z., KELLER J., *Impact of a severe rain event on C- and N-DBP precursor removal using IEX*, Water Science and Technology: Water Supply, 2018, Vol. 18, No. 6, 2092–2099.
- [19] DONG B.-Z., CHEN Y., GAO N.-Y., FAN J.-C., *Effect of coagulation pretreatment on the fouling of ultrafiltration membrane*, Journal of Environmental Sciences, 2007, Vol. 19, No. 3, 278–283.
- [20] DRIKAS M., CHOW C.W.K., COOK D., *The impact of recalcitrant organic character on disinfection stability, trihalomethane formation and bacterial regrowth – an evaluation of magnetic ion exchange resin (MIEEX) and alum coagulation*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2003, Vol. 52, No. 7, 474–487.
- [21] DRIKAS M., DIXON M., MORRAN J., *Long term case study of MIEEX pre-treatment in drinking water; understanding nom removal*, Water Research, 2011, Vol. 45, No. 4, 1539–1548.
- [22] DRIKAS M., MORRAN J.Y., COOK D., BURSILL D.B., *Operating the MIEEX<sup>®</sup> process with microfiltration or coagulation*, [w:] Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference, Philadelphia, PA, USA, 2003.
- [23] FABRIS R., LEE E.K., CHOW C.W.K., CHEN V., DRIKAS M., *Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes*, Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 289, No. 1–2, 231–240.
- [24] FEARING D.A., BANKS J., GUYETAND S., EROLES C.M., JEFFERSON B., WILSON D., HILLIS P., CAMBELL A.T., PARSONS S.A., *Combination of ferric and MIEEX<sup>®</sup> for the treatment of a humic rich water*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 10, 2551–2558.
- [25] FINKBEINER P., REDMAN J., PATRIARCA V., JEFFERSON B., JARVIS P., *Understanding the potential for selective natural organic matter removal by ion exchange*, Water Research, 2018, Vol. 146, 256–263.
- [26] GIBERT O., PAGES N., BERNAT X., CORTINA J.L., *Removal of dissolved organic carbon and bromide by a hybrid MIEEX-ultrafiltration system: Insight into the behaviour of organic fractions*, Chemical Engineering Journal, 2017, Vol. 312, 59–67.
- [27] GRAF K.C., CORNWELL D.A., BOYER T.H., *Removal of dissolved organic carbon from surface water by anion exchange and adsorption: bench-scale testing to simulate a two-stage countercurrent process*, Separation and Purification Technology, 2014, Vol. 122, 523–532.
- [28] GREFTE A., DIGNUM M., BAGHOTH S., CORNELISSEN E.R., RIETVELD L., *Improving the biological stability of drinking water by ion exchange*, Water Science Technology: Water Supply, 2011, Vol. 11, No. 1, 107–112.
- [29] GREFTE A., ROSS P.S., DIGNUM M., CORNELISSEN E.R., RIETVELD L.C., *The Influence of the removal of specific NOM compounds by anion exchange on ozone demand, disinfection capacity, and bromate formation*, Ozone: Science & Engineering, 2013, Vol. 35, No. 4, 283–294.
- [30] GURMU G.T., *Impact of coagulant type and ion exchange (IEx) pretreatment on floc strength and structure at the Kluizen WTP*, MSc dissertation at the Faculty of Bioscience Engineering Ghent University, Ghent, 2013.
- [31] HAMMANN D., BOURKE M., TOPHAM C., *Evaluation of a magnetic ion exchange resin to meet DBP Regs at the Village of Palm Springs*, Journal of American Water Works Association, 2004, Vol. 96, No. 2, 46–50.
- [32] HAN Z.-G., CHEN W., LI L., CAO Z., *Combination of chlorine and magnetic ion exchange resin for drinking water treatment of algae*, Journal of Central South University of Technology, 2010, Vol. 17, No. 5, 979–984.
- [33] HANIGAN D., INNIS E., CLEVINGER T.E., *MIEEX<sup>®</sup> and PAC for removal of hydrophilic DBP precursors*, Journal of American Water Works Association, 2013, Vol. 105, No. 3, E84–E92.

- [34] HO L., BRAUN K., FABRIS R., HOEFEL D., MORRAN J., MONIS P., DRIKAS M., *Comparison of drinking water treatment process streams for optimal bacteriological water quality*, Water Research, 2012, Vol. 46, 3934–3942.
- [35] HOWE K.J., CLARK M.M., *Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters*, Environmental Science and Technology, 2002, Vol. 36, No. 16, 3571–3576.
- [36] HOWE K.J., MARWAH A., CHIU K.-P., ADHAM S.S., *Effect of coagulation on the size of MF and UF membrane foulants*, Environmental Science and Technology, 2006, Vol. 40, No. 24, 7908–7913.
- [37] HSU S., SINGER P.C., *Application of anion exchange to control NOM interference on lime softening*, Journal AWWA, 2009, Vol. 101, No. 6, 85–94.
- [38] HU Y., BOYER T.H., *Removal of multiple drinking water contaminants by combined ion exchange resin in a completely mixed flow reactor*, Journal of Water Supply: Research and Technology – AQUA, 2018, Vol. 67, No. 7, 659–672.
- [39] HUANG H., CHO H., SCHWAB K., JACANGELO J.G., *Effects of feedwater pretreatment on the removal of organic microconstituents by a low fouling reverse osmosis membrane*, Desalination, 2011, Vol. 281, 446–445.
- [40] HUANG H., CHO H.-H., JACANGELO J.G., SCHWAB K.J., *Mechanisms of membrane fouling control by integrated magnetic ion exchange*, Environmental Science and Technology, 2012, Vol. 46, No. 19, 10711–10717.
- [41] HUANG H., CHO H.H., SCHWAB K.J. JACANGELO J.G., *Effects of magnetic ion exchange pretreatment on low pressure membrane filtration of natural surface water*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 17, 5483–5490.
- [42] HUANG H., O'MELIA C.R., *Direct-flow microfiltration of aquasols: II. On the role of colloidal natural organic matter*, Journal of Membrane Science, 2008, Vol. 325, No. 2, 903–913.
- [43] HUMBERT H., GALLARD H., JACQUEMET V., CROUE J.-P., *Combination of coagulation and ion exchange for the reduction of UF fouling properties of a high DOC content surface water*, Water Research, 2007, Vol. 41, 3803–3811.
- [44] INDARAWIS K., BOYER T.H., *Evaluation of ion exchange pretreatment options to decrease fouling of a reverse osmosis membrane*, Desalination and Water Treatment, 2014, Vol. 52, No. 25–27, 4603–4611.
- [45] JARVIS P., JEFFERSON B., DIXON D., PARSONS S.A., *Treatment options and their effect on NOM-coagulant floc structures*, Journal of American Water Works Association, 2008, Vol. 100, No. 1, 64–73.
- [46] JARVIS P., JEFFERSON B., PARSONS S.A., *How the natural organic matter to coagulant ratio impacts on floc structural properties*, Environmental Science and Technology, 2005, Vol. 39, No. 22, 8919–8924.
- [47] JARVIS P., MERGEN M., BANKS J., McINTOSH B., PARSONS S.A., JEFFERSON B., *Pilot scale comparison of enhanced coagulation with magnetic resin plus coagulation systems*, Environmental Science and Technology, 2008, Vol. 42, No. 4, 1276–1282.
- [48] JEFFERSON B., JARVIS P., PARSONS S.A., *The effect of coagulant type on natural organic matter floc structure and strength*, [w:] Chemical Water and Waste Water Treatment, eds E. Hoffmann, H.H. Hahn, H. Odegaard, IWA Publishing, London, UK, 2004, 151–159.
- [49] JOHNSON C.J., SINGER P.C., *Impact of a magnetic ion exchange resin on ozone demand and bromate formation during drinking water treatment*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 17, 3738–3750.
- [50] JUNG C.-W., SON H.-J., KANG L.-S., *Effects of membrane material and pretreatment coagulation on membrane fouling: fouling mechanism and NOM removal*, Desalination, 2006, Vol. 197, No. 1–3, 154–167.
- [51] JUTAPORN P., SINGER P.C., CORY R.M., CORONELL O., *Minimization of short-term low-pressure membrane fouling using a magnetic ion exchange (MIEX®) resin*, Water Research, 2016, Vol. 98, 225–234.



- [52] KABSCH-KORBUTOWICZ M., MAJEWSKA-NOWAK K., *Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody*, Ochrona Środowiska, 2010, tom 33, nr 3, 27–32.
- [53] KABSCH-KORBUTOWICZ M., URBANOWSKA A., *Effects of ion-exchange for NOM removal in water treatment with ceramic membranes ultrafiltration*, Membrane Water Treatment, 2012, Vol. 3, No. 4, 211–219.
- [54] KAEWSUK J., SEO G.T., *Verification of NOM removal in MIEX-NF system for advanced water treatment*, Separation and Purification Technology, 2011, Vol. 80, No. 1, 11–19.
- [55] KIM H.-C., *High-rate MIEX filtration for simultaneous removal of phosphorus and membrane foulants from secondary effluent*, Water Research, 2015, Vol. 69, 40–50.
- [56] KIMURA K., OKI Y., *Efficient control of membrane fouling in MF by removal of biopolymers: Comparison of various pretreatments*, Water Research, 2017, Vol. 115, 172–179.
- [57] KOROTTA-GAMAGE S.M., SATHASIVAN A., *A review: Potential and challenges of biologically activated carbon to remove natural organic matter in drinking water purification process*, Chemosphere, 2017, Vol. 167, 120–138.
- [58] LEE N.H., AMY G., CROUE J.-P., BUISSON H., *Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM)*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 20, 4511–4523.
- [59] LI W.-T., CAO M.-J., YOUNG T., RUFFINO B., DODD M., LI A.-M., KORSHIN G., *Application of UV absorbance and fluorescence indicators to assess the formation of biodegradable dissolved organic carbon and bromate during ozonation*, Water Research, 2017, Vol. 111, 154–162.
- [60] LIN P., ZHANG X., WANG J., ZENG Y., LIU S., CHEN C., *Comparison of different combined treatment processes to address the source water with high concentration of natural organic matter during snowmelt period*, Journal of Environmental Sciences, 2015, Vol. 27, 51–58.
- [61] LIN Y.-P., SINGER P.C., AIKEN G.R., *Inhibition of calcite precipitation by natural organic material: Kinetics, mechanism, and thermodynamics*, Environmental Science and Technology, 2005, Vol. 39, No. 17, 6420–6428.
- [62] LÓPEZ-ORTIZ C.M., SENTANA-GADEA I., VARÓ-GALVAÑ P., MAESTRE-PÉREZ S.E., PRATS R.D., *The use of combined treatments for reducing parabens in surface waters: Ion-exchange resin and nanofiltration*, Science of the Total Environment, 2018, Vol. 639, 228–236.
- [63] MATILAINEN A., VEPSÄLÄINEN M., SILLANPÄÄ M., *Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review*, Advances in Colloid and Interface Science, 2010, Vol. 159, No. 2, 189–197.
- [64] MERGEN M.R.D., ADAMS B.J., VERO G.M., PRICE T.A., PARSONS S.A., JEFFERSON B., JARVIS P., *Characterisation of natural organic matter removed by magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup> Resin)*, Water Science and Technology: Water Supply, 2009, Vol. 9, No. 2, 199–205.
- [65] MERGEN M.R.D., *Impact of magnetic resin on DOC removal and downstream water treatment processes*, PhD Thesis, Centre for Water Science, Cranfield University, Bedfordshire, UK, 2008.
- [66] MOŁCZAN M., BIŁYK A., SLUNJSKI M., CELER K., *Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup> DOC*, Ochrona Środowiska, 2005, tom 27, nr 2, 3–7.
- [67] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Usuwanie substancji organicznych z wody w procesach wymiany jonowej, koagulacji i adsorpcji*, Inżynieria i Ochrona Środowiska, 2006, tom 9, nr 2, 185–195.
- [68] MOŁCZAN M., BIŁYK A., *Zastosowanie żywicy anionowymiennej MIEX<sup>®</sup> do oczyszczania wody o dużej intensywności barwy*, Ochrona Środowiska, 2006, tom 28, nr 2, 23–26.
- [69] MOŁCZAN M., KARPINSKA A., *Wpływ układu oczyszczania wody na zakres stosowalności procesu MIEX<sup>®</sup> DOC*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 1, 11–17.

- [70] MOŁCZAN M., SZLACHTA M., *Anion exchange pretreatment for the removal of natural organic matter from humic reach water*, Water Science and Technology: Water Supply, 2011, Vol. 11, No. 6, 699–710.
- [71] MYAT D.T., MERGEN M., ZHAO O., STEWART M.B., ORBELL J.D., MERLE T., CROUE J.-P., GRAY S., *Effect of IX dosing on polypropylene and PVDF membrane fouling control*, Water Research, 2013, Vol. 47, 3827–3834.
- [72] MYAT D.T., MERGEN M., ZHAO O., STEWART M.B., ORBELL J.D., MERLE T., CROUE J.-P., GRAY S.R., *Membrane fouling mechanism transition in relation to feed water composition*, Journal of Membrane Science, 2014, Vol. 471, 265–273.
- [73] NARBAITZ R.M., McEWEN J., *Electrochemical regeneration of field spend GAC from two water treatment plants*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 15, 4852–4860.
- [74] RAJCA M., *Usuwanie zanieczyszczeń z wody w procesie MIEEX<sup>®</sup>DOC połączonym z ultrafiltracją w reaktorze membranowym z zanurzonym modulem kapilarnym*, Ochrona Środowiska, 2013, tom 35, nr 4, 39–42.
- [75] RODRÍGUEZ F., SCHLENGER P., GARCÍA-VALVERDE M., *Monitoring changes in the structure and properties of humic substances following ozonation using UV-Vis, FTIR and 1H NMR techniques*, Science of the Total Environment, 2016, Vol. 541, 623–637.
- [76] SANI B., BASILE E., ROSSI L., LUBELLO C., *Effects of pre-treatment with magnetic ion exchange resins on coagulation/flocculation process*, Water Science and Technology, 2008, Vol. 57, No. 1, 57–64.
- [77] SAROJ D.P., KUMAR A., BOSE P., TARE V., DHOPAVKAR Y., *Mineralization of some natural refractory organic compounds by biodegradation and ozonation*, Water Research, 2005, Vol. 39, No. 9, 1921–1933.
- [78] SENTANA I., CASES V., ORTIZ J., BENRAOUANE O., PRATS D., *Effect of ultrafiltration and magnetic ion exchange on haloacetonitriles formation in natural waters*, [w:] 2<sup>nd</sup> International Conference on Environment, “Chemistry and Biology IPCBEE”, Singapore, 2013.
- [79] SHARP E.L., JARVIS P., PARSONS S.A., JEFFERSON B., *Impact of fractional character on the coagulation of NOM*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, Vol. 286, No. 1–3, 104–111.
- [80] SHORROCK K., DRAGE B., *A pilot plant evaluation of the Magnetic Ion Exchange<sup>®</sup> process for the removal of dissolved organic carbon at Draycote water treatment works*, Water and Environmental Journal, 2006, Vol. 20, No. 2, 65–70.
- [81] SILLANPÄÄ M., NCIBI M.C., MATILAINEN A., VEPSÄLÄINEN M., *Removal of natural organic matter in drinking water treatment by coagulation: A comprehensive review*, Chemosphere, 2018, Vol. 190, 54–71.
- [82] SINGER P.C., BILYK K., *Enhanced coagulation using a magnetic ion exchange resin*, Water Research, 2002, Vol. 36, No. 16, 4009–4022.
- [83] SON H.J., HWANG Y.D., ROH J.S., JI K.W., SIN P.S., JUNG C.W., KANG L.S., *Application of MIEEX<sup>®</sup> pre-treatment for ultrafiltration membrane process for NOM removal and fouling reduction*, Water Science and Technology: Water Supply, 2005, Vol. 5, No. 5, 15–24.
- [84] URBANOWSKA A., KABSCH-KORBUTOWICZ M., *The properties of NOM particles removed from water in ultrafiltration, ion exchange and integrated processes*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, 13453–13461.
- [85] UYAK V., YAVUZ S., TOROZ I., OZAYDIN S., GENCELI E.A., *Disinfection by-products precursors removal by enhanced coagulation and PAC adsorption*, Desalination, 2007, Vol. 216, No. 1–3, 334–344.
- [86] VON GUNTEN U., HOIGNE J., *Bromate formation during ozonation of bromide-containing water: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions*, Environmental Science and Technology, 1994, Vol. 28, No. 7, 1234–1242.

- [87] WARTON B., HEITZ A., ZAPPIA L.R., FRANZMANN P.D., MASTERS D., JOLL C.A., ALESSANDRINO M., ALLPIKE B., O'LEARY B., KAGI R.I., *Magnetic ion exchange drinking water treatment in a large-scale facility*, Journal AWWA, 2007, Vol. 99, No. 1, 89–101.
- [88] WATSON K., FARRE M.J., KNIGHT N., *Enhanced coagulation with powdered activated carbon or MIEX<sup>®</sup> secondary treatment: a comparison of disinfection by-product formation and precursor removal*, Water Research, 2015, Vol. 68, 454–466.
- [89] WERT E.C., EDWARDS-BRANDT J.C., SINGER P.C., BUDD G.C., *Evaluating magnetic ion exchange resin (MIEX)<sup>®</sup> pretreatment to increase ozone disinfection and reduce bromate formation*, Ozone: Science and Engineering, 2005, Vol. 27, No. 5, 371–379.
- [90] *Wisconsin Trial: Ozone & MIEX<sup>®</sup> Synergies*, MIEX<sup>®</sup>PRESS: December 2006, Issue 15, page 2, 2006.
- [91] XIANGLI Q., ZHENJIA Z., NONGCUN W., WEE V., LOW M., LOH C.S., HING N.T., *Coagulation pretreatment for a large-scale ultrafiltration process treating water from the Taihu River*, Desalination, 2008, Vol. 230, No. 1–3, 305–313.
- [92] XU J., XUA W., WANG D., SANG G., YANG X., *Evaluation of enhanced coagulation coupled with magnetic ion exchange (MIEX) in natural organic matter and sulfamethoxazole removals: The role of Al-based coagulant characteristic*, Separation and Purification Technology, 2016, Vol. 167, 70–78.
- [93] XU Z., JIAO R., LIU H., WANG D., CHOW C.W.K., DRIKAS M., *Hybrid treatment process of using MIEX and high performance composite coagulant for DOM and bromide removal*, Journal of Environmental Engineering ASCE, 2013, Vol. 139, No. 1, 79–85.
- [94] XU Z., JIAO R., YAN X., WANG D., DRIKAS M., MORRAN J., *Competitive removal of DOM and bromide in raw waters by MIEX and iron coagulation*, Water Science & Technology: Water Supply, 2013, Vol. 13, No. 1, 123–129.
- [95] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H., NGUYEN H., *A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) and flocculation in wastewater treatment*, Desalination, 2007, Vol. 216, 325–333.
- [96] ZHONG X., CUI C., YU S., *Formation of aldehydes and carboxylic acids in humic acid ozonation*, Water, Air, and Soil Pollution, 2017, Vol. 228, No. 6, 229(1–11).



## 9. Adsorbenty alternatywne

Wytworzenie żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC nie zamyka ścieżki rozwoju związanej z wykorzystaniem drobnoziarnistych adsorbentów jonowymiennych do usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody. Przeciwnie, wielokrotna weryfikacja metody w zróżnicowanych zastosowaniach ułatwia wdrażanie innych rozwiązań o podobnym działaniu. Dostęp do wielu materiałów daje użytkownikowi komfort niezależności oraz stwarza perspektywę doskonalenia technologii. Pomijając sprawę kosztów, konkurencyjność wobec ugruntowanych rozwiązań musi być wsparta istotnymi argumentami, jak np.:

- zalety technologiczne, których brak wyrobom starszej generacji,
- stabilne parametry jakości materiału oraz zdolność zaspokajania ilościowych potrzeb odbiorców (produkt powinien być dostępny i wsparty gwarancjami dostaw),
- zachowanie kluczowych właściwości technologicznych nowego materiału w czasie długotrwałej eksploatacji (dyskwalifikująca byłaby np. istotna utrata zdolności adsorpcyjnych lub właściwości aglomeracyjnych),
- istnienie otoczenia technologicznego dla innowacyjnego materiału pozwalającego na jego stosowanie (przystosowanie reaktorów, dostępność środków do regeneracji, odbiór odpadów, niezbędne atesty i certyfikaty dopuszczające do kontaktu z wodą przeznaczoną do spożycia przez ludzi, itp.).

Doświadczenia z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC wskazały na szereg możliwości rozwojowych magnetycznych adsorbentów proszkowych, które znajdują wyraz w rosnącym zainteresowaniu tworzeniem materiałów o podobnych cechach. Przejawy postępu dostrzega się zarówno w dążeniu do poszerzenia zakresu usuwanych zanieczyszczeń, jak i we wzmocnieniu selektywności wobec specyficznych zanieczyszczeń, zwiększeniu wydajności i pojemności adsorpcyjnej oraz szybkości reakcji.

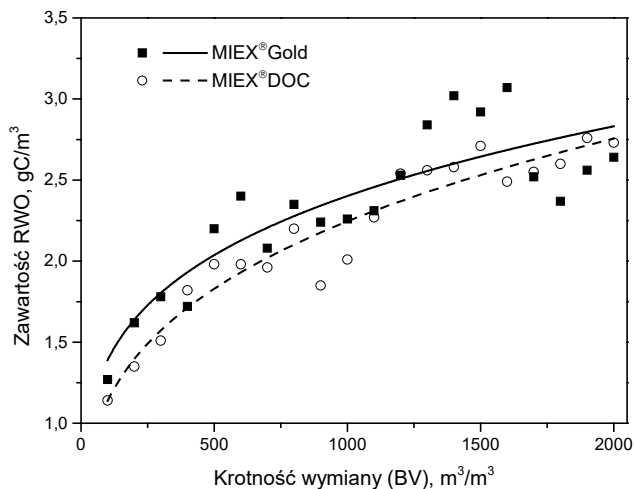
### 9.1. MIEX<sup>®</sup>Gold – anionit magnetyczny o rozwiniętej powierzchni zewnętrznej

MIEX<sup>®</sup>Gold jest jedyną alternatywą adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC, która znalazła zastosowanie w zakładach oczyszczania wody. Pierwsze doniesienia o wykorzystaniu

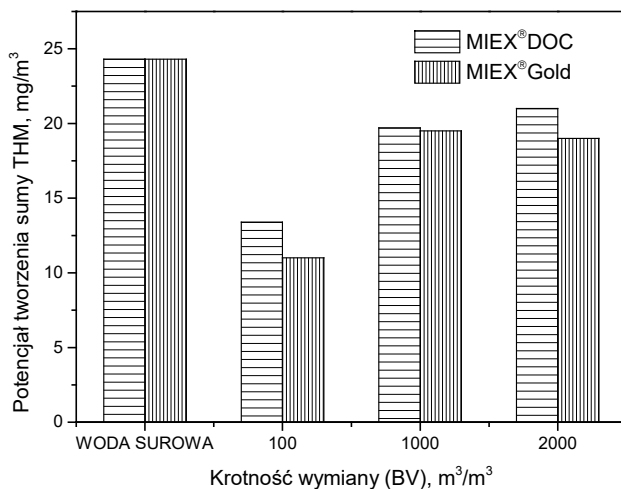
nowego modelu żywicy pochodzą z 2013 roku [58]. Jest to silnie zasadowa, poliakrylowa, makroporowata, magnetyczna żywica anionowymienna o ziarnach wielkości 20–500  $\mu\text{m}$  oraz zdolności jonowymiennej (prawdopodobnie roboczej) 0,24–0,50 mval/cm<sup>3</sup> [61]. Jej odmienność wobec adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC wiąże się z ukształtowaniem powierzchni zewnętrznej ziarna [32, 58]. Większa i bardziej urozmaicona (co pokazują obrazy mikroskopii skaningowej [32, 62]) powierzchnia stwarza korzystniejsze warunki adsorpcji większej liczby cząsteczek, przy mniejszych oddziaływaniach sterycznych oraz fizycznych ze strony innych cząsteczek zatrzymanych w materiale żywicy [32, 58]. Oznacza to, że dzięki zaproponowanej modyfikacji powierzchni możliwe będzie lepsze wykorzystanie tej samej zdolności jonowymiennej, którą ma żywica MIEX<sup>®</sup>DOC. Biorąc pod uwagę, że w procesie wymiany anionowej na proszkowych żywicach magnetycznych adsorpcji podlegają makroaniony organiczne o znacznych rozmiarach, to prawdopodobieństwo wystąpienia oddziaływań blokujących dostęp do miejsc aktywnych jonitu jest duże. Rozwinięcie powierzchni adsorbentu przy zachowanej liczbie miejsc aktywnych może realnie zwiększyć dystans między centrami aktywnymi, a tym samym wpłynąć na osłabienie oddziaływań między cząsteczkami adsorbentu i adsorbentu.

W pracy [58] wykazano, że nowy adsorbent wykazuje lepsze usuwanie RWO z wód cechujących się dużą zawartością składników organicznych i dużymi wartościami absorbancji właściwej. Jeszcze dobitniej obrazuje to większe zmniejszenie wartości absorbancji w nadfiolecie [58]. Preferencyjne usuwanie organicznych składników wody wykazujących absorbancję w 254 nm stwierdzano wielokrotnie zarówno w odniesieniu do żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, jak i innych żywic anionowymiennych [2, 3, 25, 60, 65, 80], a w pracy [58] wykazano, że adsorbent MIEX<sup>®</sup>Gold jest pod tym względem bardziej selektywny niż MIEX<sup>®</sup>DOC. Różnice zdolności separacyjnych obu adsorbentów obserwowano głównie w zakresie mas cząsteczkowych NMO 1,1–5,0 kDa, w którym usuwaniu substancji organicznych, a zwłaszcza ich frakcji wykazujących dużą absorbancję w 254 nm, sprzyjały właściwości żywicy MIEX<sup>®</sup>Gold. Zarówno w wypadku cząsteczek o mniejszym, jak i większym rozmiarze różnice w zdolności adsorpcyjnej żywic były małe. Frakcja RWO o masach cząsteczkowych powyżej 5 kDa jest już uznawana za mniej podatną na usuwanie w wymianie anionowej. Dla tej frakcji koagulacja jest właściwszą metodą usuwania [28, 59].

W wypadku źródła wody o mniejszej zawartości RWO oraz małej wartości SUVA<sub>254</sub> nieznacznie lepsze efekty usuwania NMO uzyskiwano przy zastosowaniu żywicy starszego typu (rys. 9.1) [64]. Dotyczyło to zarówno aspektu kinetyki, jak i wysycania pojemności żywicy. Jedyłą minimalną przewagą żywicy MIEX<sup>®</sup>Gold odnotowano wówczas w kontekście potencjału tworzenia ubocznych produktów dezynfekcji (rys. 9.2). Wraz z wrastającymi wartościami krotności wymiany następował wzrost potencjału tworzenia sumy THM, ale w wypadku użycia MIEX<sup>®</sup>Gold był on wolniejszy [64].



Rys. 9.1. Porównanie usuwania RWO w teście wielokrotnym z wykorzystaniem magnetycznych żywic anionowymiennych typu MIEX®DOC i MIEX®Gold oraz wody o małej wartości absorpcji właściwej ( $SUVA = 2,2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) [64]



Rys. 9.2. Porównanie wartości potencjału tworzenia sumy THM w teście wielokrotnym z wykorzystaniem magnetycznych żywic anionowymiennych typu MIEX®DOC i MIEX®Gold oraz wody o małej wartości absorpcji właściwej ( $SUVA = 2,2 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) [64]

## 9.2. NDMP – anionit magnetyczny o zwiększonej pojemności

Pośród niewielu adsorbentów magnetycznych poddanych weryfikacji doświadczalnej wyróżnić należy żywicę anionowymienną NDMP (Nanda Magnetic Polymer) opracowaną w Uniwersytecie Najning, chronioną patentem zatwierdzonym w USA w listopadzie 2015 roku [48]. Szczegóły syntezy adsorbentu prezentowano w pracach [81, 83, 84]. Materiał ma szereg cech zbliżonych z żywicami typu MIEX<sup>®</sup>. Jest proszkową (zakres średnic 80–140  $\mu\text{m}$ ) silnie zasadową żywicą anionowymienną o poliakrylowym szkielecie i czwartorzędowych grupach amoniowych [81, 83, 84]. Zawiera czynnik magnetyczny w postaci nanocząstek magnetytu o rozmiarze 2,2–4,3  $\mu\text{m}$  [83]. Jego wyróżnik stanowi wartość całkowitej zdolności jonowymiennej, która w odniesieniu do adsorbentu w stanie suchym wynosi 3,81 mmol/g wobec 2,55 mmol/g dla MIEX<sup>®</sup>DOC [83]. W relacji objętościowej, w stanie zhydratyzowanym, wartości tego parametru oceniono odpowiednio na 0,98 mmol/cm<sup>3</sup> i 0,58 mmol/cm<sup>3</sup> [99].

Przydatność adsorbentu NDMP weryfikowano przeważnie w kontekście usuwania syntetycznych zanieczyszczeń organicznych [83] i to raczej w procesach oczyszczania ścieków niż wody [49, 97], dla których zwiększona pojemność żywicy ma istotne znaczenie. Głównym przeznaczeniem żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC są natomiast procesy oczyszczania wód zawierających naturalne substancje organiczne. Na tym tle oba materiały porównano m.in. w pracy [99].

Badania porównawcze obu adsorbentów realizowane w teście kinetycznym potwierdziły większe usuwanie RWO za pomocą żywicy NDMP (25–50%) niż w wypadku użycia równych objętościowo dawek adsorbentu MIEX<sup>®</sup>DOC (19–36%) [99]. Również wyniki testu wielokrotnego wykazały, że przy dużych wartościach krotności wymiany pojemniejszy adsorbent był zdolny do usuwania około 28% RWO wobec 14% odnotowanych dla jonitu o mniejszej pojemności [99]. Interesująco wygląda zestawienie kwasowych frakcji RWO wody naturalnej: hydrofobowej (HPO), transfilowej (TPI) i hydrofilowej (HPI), usuwanych przez oba jonity. W wypadku wody surowej zawierającej 48% HPO, 21% TPI i 31% HPI, żywica MIEX<sup>®</sup>DOC wykazywała mniejsze, ale bardziej zrównoważone usuwanie wymienionych frakcji NOM (41% HPO, 43% TPI i 24% HPI) niż adsorbent NDMP (62% HPO, 65% TPI i 24% HPI) [99]. Oba materiały wykazywały szczególną zdolność do wiązania substancji o cechach hydrofobowych (HPO) oraz o dużej gęstości ładunku (pod tym względem wyróżniała się frakcja TPI). Wyjaśnieniem tych preferencji obu żywic może być mała gęstość ładunku zawartych w nich grup funkcyjnych typu  $-\text{NMe}_3^+$ , która generuje większe powinowactwo do struktur hydrofobowych oraz frakcji o większej gęstości ładunku przeciwnego [99]. O znaczeniu gęstości ładunku oraz mechanizmach preferencyjnego usuwania poszczególnych frakcji NMO pisano także w pracy [12] oraz



w podrozdziale 7.11. Shuang i wsp. [82] dostrzegli preferencje adsorbentu NDMP do usuwania frakcji kwasów humusowych o wielkości 1,0–2,5 kDa, które można, choć z zastrzeżeniem odmienności stosowanych materiałów i procedur badawczych, zestawić z preferencjami żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, na które wskazywali między innymi Fearing i wsp. (2,0–5,0 kDa) [28] lub Allpike i wsp. (1,0–4,0 kDa) [3].

W wypadku adsorbentów magnetycznych równie istotna jak pojemność jest także ich zdolność regeneracji, czyli odtwarzania pojemności jonitu w kolejnych cyklach pracy. Aglomeracja magnetyczna spełnia swoją rolę tylko wtedy, gdy adsorbent może być wykorzystywany wielokrotnie. Wang i wsp. [99] zasugerowali możliwą większą oraz stabilniejszą zdolność regeneracji żywicy NDMP niż MIEX<sup>®</sup>DOC wobec frakcji o strukturach aromatycznych. Wątpliwości może jednak budzić procedura badawcza, która wykorzystywała nadmiar środka regenerującego ustalony w relacji do wartości całkowitej zdolności jonowymiennej, co oznacza, że w wypadku MIEX<sup>®</sup>DOC użyto go mniej niż dla NDMP. Biorąc pod uwagę zbliżone ładunki RWO zatrzymane na obu adsorbentach należy zauważyć, że nadmiar środka regenerującego wobec realnie wyczerpanej pojemności jonitów był w wypadku NDMP większy niż dla MIEX<sup>®</sup>DOC. W pracy [83] oceniono zagrożenie blokowaniem struktury jonitu przez związki wielkocząsteczkowe, odnotowując spadek pojemności adsorbentów odpowiednio do 87,3% (NDMP) i 44,3% (MIEX<sup>®</sup>DOC) jej pierwotnej wartości po 20 cyklach regeneracji. Wyniki pracy [82] potwierdziły, że duże cząsteczki NMO (> 10 kDa) najtrudniej ulegają desorpcji z żywicy NDMP. W wypadku substratu o mniejszej cząsteczce uzyskano pełną odwracalność reakcji wymiany dla obu materiałów [83].

Mimo pewnych zastrzeżeń co do bezstronności przytoczonych ocen (zwłaszcza w kontekście porównań z MIEX<sup>®</sup>DOC, żywica NDMP jest niewątpliwie ilustracją postępu w tworzeniu nowych adsorbentów magnetycznych i pokazuje pole dalszych możliwych modyfikacji strukturalnych, znajdujących pozytywne odzwierciedlenie w parametrach technologicznych procesu.

### **9.3. Magnetyczne żywice anionowymienne o zwiększonej powierzchni właściwej**

Zdolność jonowymienna nie jest jedyną cechą braną pod uwagę przy tworzeniu nowych adsorbentów magnetycznych. Inną istotną dla procesów adsorpcyjnych jest wielkość i struktura powierzchni. Zarówno MIEX<sup>®</sup>DOC, jak i NDMP charakteryzują się małą powierzchnią właściwą. Jej rozwinięcie poszerza możliwości separacyjne adsorbentu o składniki niejonowe. Chodzi tu głównie o, coraz częściej dostrzeganą, obecność w wodach składników organicznych pochodzenia antropogenicznego, które różnią się właściwościami od składników naturalnych. Publikacje dostarczają kilka przykładów magnetycznych adsorbentów jonowymiennych o rozwiniętej powierzchni.

Wang i wsp. [98] opracowali drobnoziarnistą (70–150  $\mu\text{m}$ ) żywicę magnetyczną o całkowitej zdolności anionowymiennej 2,25 mmol/g oraz powierzchni właściwej BET 325  $\text{m}^2/\text{g}$ , uzyskanej przez wtórne sieciowanie struktury ziarna. Materiał ten umożliwił jednoczesne usuwanie kwasów humusowych i niejonowej atrazyny [98].

Z podobną koncepcją jednoczesnego usuwania anionowych oraz obojętnych komponentów organicznych wody wyszła grupa badawcza prowadzona przez Chen [17]. Ich anionit nazwany m-PGMA (od angielskich terminów opisujących jego główne cechy strukturalne: *magnetic poly(glycidyl methacrylate)*) charakteryzuje wartość powierzchni właściwej BET ok. 40  $\text{m}^2/\text{g}$  oraz całkowita zdolność jonowymienna 2,36 mmol/g [17]. Adsorbent ma wiele cech zbieżnych z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC (wielkość ziarna, średnica porów, główne monomery, całkowita zdolność jonowymienna), wobec istotnych różnic dotyczących głównie objętości porów oraz wielkości powierzchni właściwej. Tym bardziej interesujące wydaje się ich porównanie w usuwaniu wzorcowego składnika niejonowego. W zakresie stosowanych dawek z roztworu zawierającego 200  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$  karbamazepiny adsorbent m-PGMA usuwał 28–35%, gdy MIEX<sup>®</sup>DOC tylko 6,5–8% [17]. W pracy [51] wykazywano, że ten adsorbent dwufunkcyjny może stanowić alternatywę zarówno dla żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC, jak i dla pyłowego węgla aktywnego w usuwaniu innego przedstawiciela mikrozanieczyszczeń wody – antybiotyku oksytetracykliny.

W pracy [100] porównano skuteczność działania dwóch nowo wytworzonych żywic dwufunkcyjnych na tle syntetycznego adsorbentu niejonowego o dużej powierzchni właściwej (1154  $\text{m}^2/\text{g}$ ) oraz żywicy anionowymiennej o dużej zdolności jonowymiennej (NDMP, 3,87 mmol/g). Nowe adsorbenty drobnoziarniste (150–200  $\mu\text{m}$ ) różniła struktura grup funkcyjnych. Adsorbent GMA30-1 był jonitem silnie zasadowym o lepiej rozwiniętej powierzchni (718  $\text{m}^2/\text{g}$ ), lecz o mniejszej całkowitej zdolności jonowymiennej (1,49 mmol/g) [100]. Adsorbent GMA30-2 miał charakter słabo zasadowy, mniejszą powierzchnię właściwą (559  $\text{m}^2/\text{g}$ ) i większą łączną zdolność jonowymienną (1,8 mmol/g) [100]. Zgodnie z przewidywaniami obie dwufunkcyjne żywice nie były w stanie dorównać skutecznością jonitowi NDMP w usuwaniu składnika organicznego o charakterze kwasowym, ani też adsorbentowi o rozwiniętej powierzchni w separacji składnika niejonowego. Ale w przeciwieństwie do wymienionych adsorbentów usuwały obie odmiany substancji organicznych. Ceną za szersze spektrum działania była mniejsza skuteczność w separacji poszczególnych odmian substratów procesu.

Z łąčeniem cech rozwiniętej powierzchni wewnętrznej oraz właściwości jonowymiennych o charakterze słabo zasadowym eksperymentował też zespół kierowany przez Fu [29]. Dzięki jego pracy wiadomo, że materiały dwufunkcyjne mogą być regenerowane chemicznie [29].

Większość wykorzystywanych obecnie układów technologicznych oczyszczania wody konstruowano pod kątem usuwania NMO. Wielofunkcyjność adsorbentów może stanowić odpowiedź na pojawianie się nowych zanieczyszczeń wód, ale często będzie wymagała kompromisu między sprzecznymi tendencjami. Dążenie do makro-

porowatości żywic anionowymiennych wykorzystywanych do usuwania makroanionów NMO kontrastuje z trendem do tworzenia możliwości usuwania składników niejonowych, co jednak wymaga zwiększenia powierzchni adsorbentu, uzyskiwanego poprzez rozwój struktury mniejszych porów. Dotychczasowe badania wskazują, że szerszy zakres separacyjny nowych materiałów jest osiągnięty kosztem zdolności adsorpcji jonowymiennej. Odmienne mechanizmy adsorpcji wymuszają też użycie adekwatnych metod desorpcji w celu regeneracji. Odtwarzanie pojemności adsorpcyjnej, nie tylko w zakresie związanym ze zdolnością jonowymienną, jest warunkiem praktycznego wykorzystania właściwości magnetycznych adsorbentu proszkowego. W dotychczasowych próbach regeneracji adsorbentów dwufunkcyjnych korzystano z dodatkowego czynnika w postaci etanolu [29, 100]. Jego wykorzystanie w procesach oczyszczania wody wydaje się jednak bardziej problematyczne niż w wypadku NaOH czy NaCl.

## 9.4. Magnetyczne żywice niejonowymienne

Rezygnacja z właściwości jonowymiennych adsorbentu na rzecz rozwiniętej powierzchni właściwej zazwyczaj ma na celu stworzenie warunków do separacji składników niejonowych, w szczególności zaś mikrozanieczyszczeń. Problem ich usuwania wynika nie tylko z ogromnej różnorodności tych substancji, zmuszającej do poszerzania metod separacji, ale również z małych wartości ich stężeń w wodach i jeszcze mniejszych zawartości dopuszczalnych. Duża zawartość naturalnych substancji organicznych stanowi z kolei o małej konkurencyjności mikrozanieczyszczeń w dążeniu do centrów aktywnych adsorbentu, a także stymuluje zjawisko blokowania porów [42, 67]. Rozwinięcie powierzchni wiąże się także z odejściem od preferowanej dla żywic jonowymiennych struktury makroporowatej na rzecz bogatej sieci mezo- oraz mikroporów. Korzystne w wymianie jonowej makroanionów organicznych cechy szkieletu poliakrylowego, związane z jego hydrofilowością, wobec usuwania składników niejonowych, w wielu wypadkach stają się niepożądane.

Tworzone obecnie proszkowe adsorbenty polimerowe o rozwiniętej powierzchni i cechach magnetycznych mają przeważnie rozmiar ziarna zbliżony do żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC (tabela 9.1). Wyjątek stanowi adsorbent Q150 [117] o jednorodnych co do wielkości oraz skrajnie małych ziarnach (10–30  $\mu\text{m}$ ), które wytworzono dzięki zastosowaniu techniki emulsyfikacji membranowej i polimeryzacji suspensyjnej [37]. Wyróżnia je odmienny typ szkieletu oraz wartość powierzchni właściwej. Większość doświadczeń z użyciem nowych adsorbentów prowadzi do zbieżnych tez wskazujących na:

- pozytywny związek wartości powierzchni właściwej z pojemnością adsorbentu (badanie statyki adsorpcji) [115–117],

- negatywny związek szybkości usuwania substratów adsorpcji z wielkością ziarna adsorbentu (badanie kinetyki adsorpcji) [115–117],
- negatywny wpływ domieszek kwasów humusowych lub NMO na zdolność wiązania syntetycznych składników organicznych zawartych w oczyszczanej wodzie [116].

Tezy te bazują zarówno na wzajemnych porównaniach działania proszkowych adsorbentów polimerowych, jak i na ich zestawieniu z pyłowymi węglami aktywnymi. W tym drugim wypadku ujawniono znaczący kontrast między selektywnością separacyjną uporządkowanej struktury adsorbentu polimerowego wobec większej uniwersalności działania węgla aktywnych, których cechy powierzchni są ponadto bardziej zróżnicowane [116]. Różnice w mechanizmach adsorpcji oddziałują także na efekty regeneracji chemicznej. W pracy [116] przedstawiono wyniki regeneracji pyłowego węgla aktywnego oraz adsorbentu polimerowego Q150 za pomocą metanolu. Już w pierwszym cyklu regeneracji z zastosowaniem metanolu węgiel aktywny stracił 60% pojemności adsorpcyjnej, a w kolejnym 90%. Natomiast żywica Q150 zachowała około 50% zdolności adsorpcyjnej wobec atrazyny nawet po sześciu cyklach. Żaden z tych wyników nie może być satysfakcjonujący. Lepszy efekt uzyskano w wypadku adsorbentu Q100 regenerowanego za pomocą 0,01 mol/dm<sup>3</sup> roztworu NaOH, uzyskując 95% odtworzenia pierwotnej pojemności adsorpcyjnej nawet po 10 cyklach regeneracji [115]. Jednak w tym wypadku adsorpcja dotyczyła wyłącznie jednoskładnikowego, modelowego roztworu tetracykliny. W wypadku adsorbentu M150 zauważono, że regeneracja (roztwór NaOH) jest skuteczniejsza w wypadku desorpcji składników o lepszym dopasowaniu przestrzennym do transportu w mikroporach [56].

Wang [98] zwrócił uwagę, że żywice niejonowymienne (np. opisane w pracach [115, 117]) mają istotne wady utrudniające ich stosowanie. Ich hydrofobowa struktura wewnętrzna jest niedostępna dla wielu adsorbatów, stąd adsorbent wymaga wstępnej hydrofilizacji w metanolu, co stanowi istotną przeszkodę w ewentualnych zastosowaniach. Także skuteczność w usuwaniu NMO, w tym kwasów humusowych, jest daleka od oczekiwań. Wnioski te można jednak równie dobrze uznać za zalety. Hydrofobowy szkielet, który słabo oddziałuje z hydrofilową frakcją NMO, jest dzięki temu chroniony przed zjawiskami blokowania [16, 116] i zachowuje pojemność, która może być wykorzystana do separacji neutralnej frakcji mikrozanieczyszczeń organicznych wody. W każdym wypadku kluczowe okazuje się odpowiednie dopasowanie cech adsorbentu do właściwości składników organicznych zawartych w oczyszczanej wodzie. Potwierdzają to m.in. tezy pracy [56]. Adsorbenty syntetyczne, dzięki wysoce uporządkowanej strukturze, mogą łatwiej sprostać tym wymaganiom, niż produkty bazujące na materiałach naturalnych, jak popularne obecnie węgle aktywne. Jednak do czasu uzyskania głębszej wiedzy o charakterystyce jakościowej NMO oraz jej zmienności należy oczekiwać, że to adsorbenty o bardziej uniwersalnym działaniu będą wybierane chętniej.

Tabela 9.1. Przykłady polimerowych adsorbentów proszkowych o właściwościach magnetycznych i rozwiniętej powierzchni wewnętrznej

Nazwa	Szkielet	Rozmiar ziarna	Powierzchnia właściwa	Magnetyzacja nasycenia	Źródło
–	–	[ $\mu\text{m}$ ]	[ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	[ $\text{emu}/\text{g}$ ]	–
Q80	polistyrenowy	100–200	777	5,8	[115]
Q100	polistyrenowy	100–200	1154	4,7	[115]
Q150	polistyrenowy	10–30	1074	9,7	[116, 117]
M150	polistyrenowy	100–150	1022	3,1	[56]

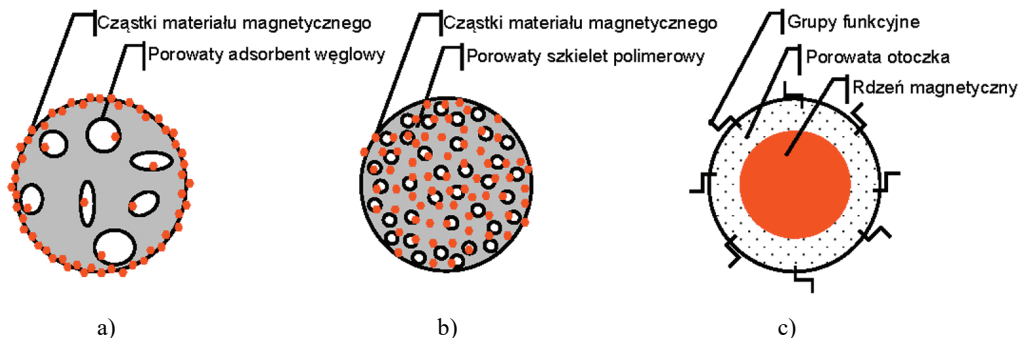
## 9.5. Magnetyczne kompozyty z materiałami naturalnymi

W technologii znany jest nurt dążący do wykorzystania materiałów (surowców) naturalnych. W procesach oczyszczania wody najlepszym przykładem są, wytwarzane na bazie szerokiej gamy surowców naturalnych (węgiel drzewny, kamienny i brunatny; łupiny orzechów, torf, włókno kokosowe itp.), węgle aktywne, które nadal wytrzymują konkurencję z materiałami syntetycznymi. Wśród materiałów jonowymiennych znane są zeolity, krystaliczne formy minerałów glinokrzemianowych, które były wczesnymi jonitami [19].

Brak możliwości separacji i efektywnej regeneracji stanowią kluczowe przeszkody w szerszym wykorzystaniu do oczyszczania wody pyłowych węgli aktywnych. Stąd zaleca się ich wykorzystanie głównie w wypadku okresowych potrzeb intensyfikacji procesów adsorpcji [87]. Wprowadzenie procesu wymiany anionowej z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC ponownie ożywiło zainteresowanie wykorzystaniem węgli pyłowych, również z uwagi na komplementarne właściwości adsorpcji fizycznej oraz jonowymiennej w usuwaniu NMO z wody [27, 63]. Tym samym pojawiły się dążenia do nadania PWA właściwości magnetycznych.

O ile w wypadku adsorbentów polimerowych regułą jest forma strukturalnego związania komponentu magnetycznego ze szkieletem adsorbentu, to wobec użycia nośników naturalnych stosuje się różne metody nanoszenia (rys. 9.3). Do i wsp. [24] zwracają uwagę, że stosując metody mielenia [75, 78], redukcyjne [30], impregnacyjne [95], impregnacji wspomagananej ultradźwiękami [105] czy chemicznego współstrącania [15, 69, 76] uzyskuje się adsorbenty o znacznie zmniejszonej porowatości, co jest efektem wypełnienia struktur węgla aktywnego cząstkami magnetycznymi, które same w sobie nie mają rozbudowanej powierzchni. W wielu pracach badawczych pokazano, że zmniejszenie wartości powierzchni właściwej adsorbentu w efekcie jego impregnacji komponentami magnetycznymi znajduje odbicie w malejącej pojemności adsorpcyjnej [15, 24, 68, 69, 111]. Dążenie do zachowania właściwości adsorpcyjnych

węgla aktywnego jest jednym z głównych zadań, które stoją przed twórcami magnetycznych węgli aktywnych. Równie ważne jest poszukiwanie mniej złożonych metod syntezy. Konieczność impregnacji generuje dodatkowy etap technologiczny produkcji adsorbentu, który być może uda się związać z etapem aktywacji [113].



Rys. 9.3. Schematy budowy (bez uwzględnienia skali obiektów) granul: magnetycznego adsorbentu węglowego, z materiałem magnetycznym nanoszonym od strony powierzchni ziarna (a); magnetycznego adsorbentu polimerowego z jednorodnym rozproszeniem cząstek magnetycznych w strukturze ziarna (b); nanokompozytu magnetycznego typu rdzeń–otoczka z grupami funkcyjnymi (c)

Spośród wielu odmian tlenków żelaza, które można formować na powierzchni materiałów [72], właściwości magnetyczne mają przede wszystkim magnetyt ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oraz maghemit ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [69]. Proponuje się też zastosowanie  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [111] lub  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [68] jako komponentu magnetycznego PWA, z nadzieją na wykorzystanie ich właściwości katalitycznych [101] w celu ułatwienia regeneracji.

Możliwości skutecznej adsorpcji składników organicznych z wody za pomocą magnetycznych kompozytów pyłowego węgla aktywnego dowiedziono w wielu pracach badawczych i z różnymi adsorbatami, głównie syntetycznymi [15, 24, 69, 76, 105, 111]. Ta kwestia nie wzbudza obecnie wątpliwości. Jednak poza samym bezpieczeństwem stosowania (proponowane rozwiązania dotyczą głównie oczyszczania wód w obiegach przemysłowych), kluczem do racjonalnego użytkowania magnetycznych adsorbentów z węglem aktywnym jest możliwość ich powtórnego wykorzystania, uwarunkowana skuteczną, nieskomplikowaną i możliwą do przeprowadzenia na miejscu regeneracją.

Standardowym rozwiązaniem regeneracji wyczerpanego węgla aktywnego jest metoda termiczna [21, 87]. Zastosowanie tej metody jest kosztowne i uciążliwe [4], szczególnie w odniesieniu do PWA. Przytaczając za Do i wsp. [24], jako rozwiązania alternatywne proponowane są: wykorzystanie promieniowania mikrofalowego [7, 8], regeneracja elektrochemiczna [112], pogłębione utlenianie [5, 24, 39, 66], ekstrakcja w płynie nadkrytycznym [18]. Podejmowano też próby katalitycznie wspomaganą regeneracją termiczną [111]. Bañuelos i wsp. [11], wykorzystując

metodę elektrochemiczną z reakcją Fentona, uzyskali znakomite efekty regeneracji granulowanego węgla aktywnego, tracąc około 1% jego pojemności adsorpcyjnej w cyklu regeneracji.

Do naturalnych adsorbentów zalicza się też chitozan (CTS) – kationowy biopolimer otrzymywany z chityny [94]. Ma on urozmaicone właściwości adsorpcyjne, dzięki czemu potencjalny zakres jego zastosowań jest duży [94]. Obecność grup aminowych stwarza możliwości wykorzystania chitozanu w separacji makroanionów organicznych takich jak kwasy humusowe [50]. Sam biopolimer jest zbyt „delikatny” w bezpośrednich zastosowaniach, dlatego poddaje się go modyfikacjom i wykorzystuje w formie kompozytów z piaskiem [92], bentonitem [22], węglem aktywnym [57] oraz innymi materiałami [50]. Jednym z nośników chitozanu mogą być też minerały wzbogacane w magnetyczne cząstki żelaza [55, 92], w szczególności jako kompozyty chitozan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [14, 54, 114], chitozan/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  [9, 10, 90, 91], czy chitozan/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w połączeniu z polioksometalami [89]. Znane są również kompozyty chitozanu z magnetycznym grafenem [79].

Ma i wsp. [55] badali adsorpcję tetracykliny używając nanosorbent CTS/HNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (średni rozmiar 5,7  $\mu\text{m}$ ) stworzony na bazie chitozanu, nanorurek haloizytowych (HNT) oraz magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Skuteczność separacji silnie zależała od wartości pH roztworu, która wpływa zarówno na stopień jonizacji tetracykliny, jak i na ładunki powierzchniowe chitozanu. W trzech kolejnych cyklach adsorpcji/desorpcji z wykorzystaniem 0,01 mol/dm<sup>3</sup> NaOH utracono około 10% pojemności adsorpcyjnej, co nie jest dobrym wynikiem i stanowi istotną przeszkodę przy ewentualnych zastosowaniach nowego materiału.

Sam haloizyt też może służyć jako adsorbent. Kompozyt haloizytowo-magnetytowy (HNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) testowano z powodzeniem w separacji barwników organicznych [26, 104]. Zarówno CTS/HNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , jak i HNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  są nanosorbentami kojarzonymi raczej z zastosowaniami w oczyszczaniu ścieków niż wody, ale potencjał ich wykorzystania może być szerszy. Potwierdzają to także próby wykorzystania magnetycznych adsorbentów węglowych w procesach remediacji osadów rzecznych [35, 36].

Adsorbenty naturalne w formie kompozytów magnetycznych nie są obecnie realną konkurencją dla syntetycznych materiałów polimerowych, biorąc pod uwagę zastosowania w procesach oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia. Niemniej ten kierunek badań jest chętnie podejmowany [34, 78, 90, 91], a rozwiązania wypracowane przy wytwarzaniu adsorbentów tego typu mogą w przyszłości wpływać na rozwój technologii oczyszczania wody.

## 9.6. Magnetyczne nanomateriały

Technologia nanocząstek stwarza szereg możliwości, które wcześniej wydawały się niedostępne. Operowanie na poziomie molekularnym pozwala zarówno tworzyć

ściśle uporządkowane struktury, projektować ich właściwości, jak i umożliwić praktyczne korzystanie z materiałów o rozmiarach nanometrycznych. Ta okoliczność jest zbieżna z główną ideą stosowania adsorbentów proszkowych, polegającą na stwarzaniu jak najlepszych warunków kontaktu adsorbentu z usuwanymi substratami. W praktyce oznacza to zarówno posługiwanie się adsorbentami w formie zbioru pojedynczych nanocząstek, jak i tworzenie zaplanowanych struktur z wykorzystaniem nanocząstek. Magnetyczne nanocząstki mogą pełnić funkcję adsorbentów samodzielnie lub w postaci kompozytów z innymi materiałami o pożądanych dla określonej aplikacji właściwościach adsorpcyjnych, np. w formie kompozytów typu rdzeń–otoczka [38, 73].

Budowa większości nanokompozytów magnetycznych wygląda podobnie (rys. 9.3c). Jądro z materiału magnetycznego otacza porowata struktura zewnętrzna zbudowana z materiałów polimerowych, węglowych lub krzemionki, dobranych i użytych w sposób gwarantujący wymagane właściwości adsorpcyjne oraz odporność chemiczną [88, 108]. Ambashta i Sillanpää [106] podkreślają, że jako rdzeń nanokompozytu magnetycznego są preferowane materiały magnetyczne miękkie, o małej remanencji magnetycznej oraz superparamagnetyki o zerowej wartości remanencji. Co ciekawe, malejący rozmiar cząstek silnie wpływa na ich właściwości magnetyczne. Po przekroczeniu granicznej wartości ok. 40 nm ferri- oraz ferromagnetyki przyjmują strukturę jednodomenową, o większej podatności magnetycznej [73, 107]. Rozmiar poniżej 15 nm sprzyja wykazywaniu przez nie właściwości superparamagnetycznych [20]. Natomiast charakter zewnętrznej okrywy rdzenia odpowiada za właściwości adsorpcyjne i powinien być dobierany po kątem chemicznych oraz fizycznych cech powierzchni adekwatnych do charakterystyki substratów adsorpcji [6, 45]. Ważną cechą adsorbentów przeznaczonych do usuwania wielkocząsteczkowych składników organicznych (w tym np. NMO) jest struktura porów, a zwłaszcza obecność makroporów ułatwiających transport adsorbentów oraz mezoporów budujących powierzchnię adsorpcyjną [86, 88].

Okrywa magnetycznego jądra może być też wzbogacona o grupy funkcyjne, w tym jonowymiennie. Przykładem takiego rozwiązania jest magnetytowo-krzemionkowy kompozyt z grupami aminowymi [88]. Nanokompozyt, którego przeciętną średnicę oceniono na 268 nm, jest zbudowany ze stosunkowo dużego, jak na skalę nano, magnetytowego jądra (około 198 nm) oraz płaszczki mezoporowatej krzemionki o średniej grubości 35 nm [88]. Materiał ten można uznać za nano-odpowiednik żywic anionowymiennych o rozwiniętej powierzchni właściwej. Ma on bowiem zarówno możliwości wiązania NMO za pomocą mechanizmu wymiany jonowej, jak i w adsorpcji fizycznej (powierzchnia BET: 118 m<sup>2</sup>/g [88]). Jego wyróżnikami są natomiast: radykalnie mniejszy rozmiar ziarna oraz zdecydowanie większa wartość magnetyzacji nasycenia (31,9 emu/g [88]), będąca efektem proporcji masowej komponentu magnetycznego do całości ziarna oraz małej średnicy granul. Nanokompozyt magnetytowo-krzemionkowy skutecznie wiąże kwasy humusowe z roztworu i jest regenerowany



w skrajnie krótkim czasie kilku minut [88]. Niestety, jak dotąd, pełną odtwarzalność pojemności adsorpcyjnej tego materiału uzyskiwano tylko w pierwszych trzech cyklach regeneracji, po czym zdolność adsorpcji ulegała istotnemu zmniejszeniu [88].

Innym przykładem nanomateriału wykorzystywanego w charakterze adsorbentu magnetycznego jest magnetyczny tlenek grafenu (MGO) [52]. Sam tlenek grafenu (GO), który jest półproduktem przy wytwarzaniu grafenu, okazał się znakomitym adsorbentem szerokiej gamy zanieczyszczeń wody, również organicznych [31, 71, 96]. GO wykazuje dużą zdolność wiązania hydrofobowej frakcji organicznej, w tym również istotnych składników NMO, jakimi są kwasy humusowe i fulwowe [52]. Ich usuwanie jest jednak hamowane w roztworach o wartościach pH większych niż 5,4, z uwagi na występujący wówczas ujemny ładunek powierzchniowy GO oddziałujący „odpychająco” ze zdysocjowanymi formami kwasowymi związków organicznych [52]. Analogiczna tendencja występuje również przy adsorpcji na nanorurkach węglowych [53]. Istotną przeszkodą w praktycznym wykorzystaniu MGO nadal jest ograniczona skuteczność regeneracji w wielu cyklach adsorpcji [52].

Możliwość przyłączenia komponentu magnetycznego brana jest pod uwagę w wypadku wszystkich znanych odmian nanosorbentów [23], w szczególności nanorurek [109], nanowłókien [74], grafenu [106], nanopolimerów [1] oraz ich konglomeratów. Skrajnym przypadkiem wykorzystania „nanomagnesów” w procesach adsorpcji są adsorbenty zbudowane wyłącznie z komponentu magnetycznego [6]. Nie ma jednak doniesień o możliwości ich użycia w celu usuwania składników organicznych wody. Podobnie jak w wypadku magnetycznych węgli aktywnych regułą jest utrata części pojemności adsorpcyjnej magnetycznych nanocząstek w odniesieniu do materiału bazowego [26, 40, 104, 110], chociaż pojawiają się też rozwiązania przełamujące ten mankament [40].

## 9.7. Przyszłość adsorbentów magnetycznych

Spoglądając na adsorbenty magnetyczne w nieco szerszej perspektywie można pokusić się o ocenę rysującej się przed nimi przyszłości. Wydaje się, że zróżnicowanie cech obecnych w ujmowanych wodach substancji organicznych, zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego, jest zbyt duże, aby ich usuwanie mogło być oparte na jednej metodzie. Również konwencjonalne układy oczyszczania wody okazują się z czasem niewystarczające. W odniesieniu do charakterystyki organicznych domieszek wody Leenheer i Croue [47] przypominają, że „poznanie nieznanych struktur jest kluczem do lepszych rozwiązań technologicznych w oczyszczaniu wody”. Drobnociarniste adsorbenty magnetyczne są niewątpliwie jedną z odpowiedzi na rosnącą wiedzę w tym zakresie.

Mnogość koncepcji adsorbentów magnetycznych pozwala na zarysowanie głównych tendencji obecnych przy ich tworzeniu:

1. uzyskania dużej zawartości i trwałego powiązania komponentu magnetycznego ze szkieletem ziarna,
2. uzyskania granul o możliwie jednorodnej wielkości (sam rozmiar mikrosfer nie wydaje się kwestią pierwszej wagi, niemniej stwarzanie podstaw technologicznych do wytwarzania kompozytów magnetycznych o coraz mniejszej granulacji, z nanocząstkami magnetycznymi włącznie, daje już obecnie dostęp do pełnego zakresu potencjalnie przydatnych wielkości ziaren),
3. dostosowania cech strukturalnych adsorbentu do charakterystyki usuwanych zanieczyszczeń,
4. uzyskania dużej pojemności adsorpcyjnej,
5. minimalizacji negatywnego wpływu komponentu magnetycznego na wartość pojemności adsorpcyjnej,
6. zapewnienia dużej żywotności adsorbentu, co jest możliwe tylko w wyniku jednoczesnego spełnienia dwóch warunków:
  - a. uzyskania dużej wytrzymałości mechanicznej,
  - b. zachowania pojemności adsorpcyjnej w wielu cyklach regeneracji,
7. poszukiwania możliwie prostych (np. jednostopniowych) metod syntezy,
8. poszukiwania możliwości prowadzenia syntezy w oparciu o surowce odnawialne,
9. zapewnienia bezpiecznych metod unieszkodliwiania zużytych adsorbentów,
10. minimalizacji kosztów wytwarzania adsorbentu magnetycznego, na co składa się również realizacja wielu z wymienionych powyżej celów.

W ostatnich latach rozwój adsorbentów magnetycznych postępuje w sposób lawinowy. Jako komponenty magnetyczne zdecydowanie dominują magnetyt i maghemit. Ale testowane są też inne związki chemiczne zachowujące właściwości magnetyczne, jak np.:  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  [111],  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  [33, 45, 103],  $\text{FePt}$  [45] czy  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  [45, 102]. Komponenty magnetyczne zawierające miedź lub kobalt nie powinny być wykorzystywane w oczyszczaniu wody z uwagi na ich toksyczność [23]. Rozmaitość opisywanych rozwiązań strukturalnych pozwala na selekcję cech sprzyjających potencjalnym wdrożeniom. Do tych o znaczeniu uniwersalnym Sivashankar i wsp. [85] zaliczają: łatwość syntezy, niski koszt surowców, dużą pojemność adsorpcyjną, wielofunkcyjność, skuteczność oraz powtarzalność efektów regeneracji.

Wiele koncepcji adsorbentów magnetycznych zmierza w kierunku nadania im właściwości separacyjnych zorientowanych na usuwanie konkretnej grupy związków chemicznych. Z drugiej strony można obserwować również przeciwną tendencję zmierzającą do zapewnienia uniwersalności działania. Oba kierunki kreują możliwości coraz lepszego dopasowania stosowanych adsorbentów do charakteru usuwanych zanieczyszczeń oraz ich sezonowych zmienności. W wypadku proszkowych adsorbentów magnetycznych, o krótkich cyklach pracy, nie istnieją bariery dla sezonowych zmian adsorbentu, tak jak obecnie dokonuje się sezonowych zmian koagulantów.

Zapewne największe nadzieje na przyszłość można wiązać z technologią nanosorbentów, która w naturalny sposób sięga po rozwiązania separacji magnetycznej [43].

Ambashtaa i Sillanpää [6] zauważają, że „w zakresie wykorzystania nanomateriałów do oczyszczania wody separacja magnetyczna powinna być wiodącą areną badań”. Bez możliwości skutecznego rozdziału od oczyszczanego medium rozproszone nanocząstki stają się w technologii wody bezużyteczne. Alternatywę mogą stanowić jedynie materiały o skrajnie małych kosztach wytwarzania oraz biodegradowalne [70]. Wykorzystanie nanosorbentów otwiera też nowe możliwości intensyfikacji procesu, nie tylko jako efekt rozmiaru cząstki adsorbentu, ale także poprzez istotne zmiany warunków dyfuzji. W przeciwieństwie do polimerowego budulca żywic jonowymiennych, który opiera się na usieciowanym szkielecie, adsorbenty oparte na nonorurkach cechuje struktura otwarta. Jest ona dostępna dla frakcji NMO zarówno o małych, jak i o dużych cząsteczkach. Taka forma strukturalna lokuje wszystkie centra aktywne na powierzchniach zewnętrznych i całkowicie eliminuje ograniczenia transportu adsorptywu związane z dyfuzją wewnątrzziarnową [41]. Pomimo zagrożeń związanych z potencjalnie toksycznym oddziaływaniem nanocząstek [46] ich wykorzystanie wchodzi stopniowo w ramy strategii technologicznej oczyszczania wody [44]. Trwałe zajęcie tej pozycji wymaga jeszcze przynajmniej pokonania bariery kosztów, czemu sprzyjać mogą masowość produkcji oraz wykorzystanie tanich surowców [13]. Kolejną barierę stanowi nadal niedostatek doświadczeń w dużej skali (przynajmniej pilotowej), ukierunkowanych na weryfikację parametrów procesowych wobec zmiennych uwarunkowań prowadzenia procesu [77].

Ważnym pytaniem jest, w jakim stopniu rozwiązania wypracowywane i doskonalone w zastosowaniach procesu wymiany anionowej z żywicą MIEX<sup>®</sup>DOC będą przydatne przy wykorzystaniu innych żywic, lub szerzej – adsorbentów i adsorpcji magnetycznej. Wydaje się, że decydujące znaczenie będzie miał mechanizm usuwania zanieczyszczeń z wody. Tam, gdzie będzie nim wymiana jonowa, możliwe będzie korzystanie zarówno z reaktorów, jak i reguł prowadzenia procesu. Te same będą też parametry procesowe, a różnice mogą, a nawet powinny, dotyczyć ich wartości. Dowodem na możliwość takiej adaptacji są prowadzone obecnie w kilku instalacjach działania związane z zamianą żywicy MIEX<sup>®</sup>DOC na MIEX<sup>®</sup>Gold. W wypadku materiałów magnetycznych o bardziej złożonym mechanizmie separacji nadal można liczyć na wykorzystanie takich samych lub konstrukcyjnie zbliżonych reaktorów, ale parametry procesowe oraz sposoby regeneracji będą podlegały już znacznie głębszym modyfikacjom. Niemniej i tutaj reguły procesu wymiany anionowej na proszkowym adsorbencie magnetycznym mogą stanowić właściwy punkt wyjścia do niezbędnych adaptacji.

## Literatura do rozdziału 9

- [1] ABOU EL-FADL F.I., ABD EL-MOHDY H.L., *Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by radiation-induced chitosan/(acrylamidoglycolic acid-co-acrylic acid) magnetic nanopolymer*, Polymer Engineering & Science, 2014, Vol. 55, No. 6, 1441–1449.

- [2] AFCHARIAN A., LEVI Y., KIENE L., SCRIBE P., *Fractionation of dissolved organic matter from surface waters using macroporous resins*, Water Research, 1997, Vol. 31, No. 12, 2989–2996.
- [3] ALLPIKE B.P., HEITZ A., JOLL C.A., KAGI R.I., ABBT-BRAUN G., FRIMMEL F.H., BRINKMANN T., HER N., AMY G., *Size exclusion chromatography to characterize DOC removal in drinking water treatment*, Environmental Science and Technology, 2005, Vol. 39, No. 7, 2334–2342.
- [4] ALVAREZ P.M., BELTRAN F.J., GOMEZ-SERANO V., JARAMILLO J., RODRIGUEZ E.M., *Comparison between thermal and ozone regenerations of spent activated carbon exhausted with phenol*, Water Research, 2004, Vol. 38, No. 8, 2155–2165.
- [5] ALVAREZ P.M., BELTRAN F.J., MASA F.J., POCOSTALES J.P., *A comparison between catalytic ozonation and activated carbon adsorption/ozone-regeneration processes for wastewater treatment*, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, Vol. 92, No. 3–4, 393–400.
- [6] AMBASHTAA R.D., SILLANPÄÄ M., *Water purification using magnetic assistance: A review*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 180, No. 1–3, 38–49.
- [7] ANIA C.O., PARRA J.B., MENENDEZ J.A., PIS J.J., *Microwave-assisted regeneration of activated carbons loaded with pharmaceuticals*, Water Research, 2007, Vol. 41, No. 15, 3299–3306.
- [8] ANIA C.O., PARRA J.B., MENENDEZ J.A., PIS J.J., *Effect of microwave and conventional regeneration on the microporous and mesoporous network and on the adsorptive capacity of activated carbons*, Microporous and Mesoporous Materials, 2005, Vol. 85, No. 1–2, 7–15.
- [9] AYATI A., MOGHADDAM A.Z., TANHAEI B., DEYMEH F., SILLANPÄÄ M., *Response surface methodology approach for optimization of methyl orange adsorptive removal by magnetic chitosan nanocomposite*, Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 2017, Vol. 36, No. 1, 143–151.
- [10] AYATI A., TANHAEI B., SILLANPÄÄ M., *Lead(II)-ion removal by ethylenediaminetetraacetic acid ligand functionalized magnetic chitosan–aluminum oxide–iron oxide nanoadsorbents and microadsorbents: Equilibrium, kinetics, and thermodynamics*, Journal of Applied Polymer Science, 2017, Vol. 134, No. 4, 44360 (1–10).
- [11] BAÑUELOS J.A., RODRIGUEZ F.J., ROCHA J.M., BUSTOS E., RODRIGUEZ A., CRUZ J.C., ARRIAGA L.G., GODINEZ L.A., *Novel electro-Fenton approach for regeneration of activated carbon*, Environmental Science and Technology, 2013, Vol. 47, No. 14, 7927–7933.
- [12] BOLTO B., DIXON D., ELDRIDGE R., *Ion exchange for the removal of natural organic matter*, Reactive and Functional Polymer, 2004, Vol. 60, Special Issue, 171–182.
- [13] BUSHRA R., AHMED A., SHAHADAT M., *Mechanism of adsorption on nanomaterials*, [w:] *Advanced Environmental Analysis: Applications of Nanomaterials*, eds. C.M. Hussain, B. Kharisov, The Royal Society of Chemistry, 2017, Vol. 1, 90–111.
- [14] CAO C., XIAO L., CHEN C., SHI X., CAO Q., GAO L., *In situ preparation of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/chitosan nanoparticles via a novel reduction-precipitation method and their application in adsorption of reactive azo dye*, Powder Technology, 2014, Vol. 260, 90–97.
- [15] CASTRO C.S., GUERREIRO M.C., GONÇALVES M., OLIVEIRA L.C.A., ANASTACIO A.S., *Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium*, Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 164, No. 2–3, 609–614.
- [16] CHANG C.F., CHANG C.Y., HSU K.E., LEE S.C., HÖLL W., *Adsorptive removal of the pesticide methomyl using hypercrosslinked polymers*, Journal of Hazardous Materials, 2008, Vol. 155, No. 1–2, 295–304.
- [17] CHEN W., LIU Y., LIU C., *Preparation and use of magnetic poly(glycidyl methacrylate) resin in drinking water treatment*, Journal of Applied Polymer Science, 2013, Vol. 130, No. 1, 106–112.
- [18] CHIHARA K., OOMORI K., OONO T., MOCHIZUKI Y., *Supercritical CO<sub>2</sub> regeneration of activated carbon loaded with organic adsorbates*, Water Science and Technology, 1997, Vol. 35, No. 7, 261–268.

- [19] CLIFFORD D., SORG T.J., GHURYE G.L., *Ion exchange and adsorption of inorganic contaminants*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.
- [20] CLIME L., LE DROGOFF B., ZHAO S.Y., ZHANG Z., VERES T., *Magnetic nanocarriers: from material design to magnetic manipulation*, *International Journal of Nanotechnology*, 2008, Vol. 5, No. 9–12, 1268–1305.
- [21] CRITTENDEN J.C., TRUSSEL R.R., HAND D.W., HOWE K.J., TCHOBANOGLIOUS G., *Water Treatment Principles and Design*, 3<sup>rd</sup> edition, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [22] DALIDA M.L.P., MARIANO A.F.V., FUTALAN C.M., KAN C.C., TSAI W.C., WAN M.W., *Adsorptive removal of Cu(II) from aqueous solutions using non-crosslinked and crosslinked chitosan-coated bentonite beads*, *Desalination*, 2011, Vol. 275, No. 1–3, 154–159.
- [23] DAS R., VECITIS C.D., SCHULZE A., CAO B., ISMAIL A.F., LU X., CHENE J., RAMAKRISHNA S., *Recent advances in nanomaterials for water protection and monitoring*, *Chemical Society Reviews*, 2017, Vol. 46, No. 22, 6946–7020.
- [24] DO M.H., PHAN N.H., NGUYEN T.D., PHAM T.T.S., NGUYEN V.K., VU T.T.T., NGUYEN T.K.P., *Activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide*, *Chemosphere*, 2011, Vol. 85, No. 8, 1269–1276.
- [25] DRIKAS M., MORRAN J.Y., COOK D., BURSILL D.B., *Operating the MIEEX<sup>®</sup> process with microfiltration or coagulation*, [w:] *Proceedings of the AWWA Water Quality Technology Conference*, Philadelphia, PA, USA, 2003.
- [26] DUAN J., LIU R., CHEN T., ZHANG B., LIU J., *Halloysite nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for removal of methyl violet from aqueous solutions*, *Desalination*, 2012, Vol. 293, 46–52.
- [27] FABRIS R., LEE E.K., CHOW C.W.K., CHEN V., DRIKAS M., *Pre-treatments to reduce fouling of low pressure micro-filtration (MF) membranes*, *Journal of Membrane Science*, 2007, Vol. 289, No. 1–2, 231–240.
- [28] FEARING D.A., BANKS J., GUYETAND S., EROLES C.M., JEFFERSON B., WILSON D., HILLIS P., CAMBELL A.T., PARSONS S.A., *Combination of ferric and MIEEX<sup>®</sup> for the treatment of a humic rich water*, *Water Research*, 2004, Vol. 38, No. 10, 2551–2558.
- [29] FU Z., LI H., YANG L., YUAN H., JIAO Z., CHEN L., HUANG J., LIU Y.N., *Magnetic polar post-cross-linked resin and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution*, *Chemical Engineering Journal*, 2015, Vol. 273, 240–246.
- [30] FUERTES A.B., TARTAJ P., *A facile route for the preparation of superparamagnetic porous carbons*, *Chemistry of Materials*, 2006, Vol. 18, No. 6, 1675–1679.
- [31] GAO Y., LI Y., ZHANG L., HUANG , HU J., SHAH S.M., SU X., *Adsorption and removal of tetracycline antibiotics from aqueous solution by graphene oxide*, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, Vol. 368, No. 1, 540–546.
- [32] GIBSON A., GOLUBOVIC S., *MIEEX Gold resin: Demonstration at Aireys Inlet*, *Water: Journal of Australian Water Association*, 2015, Vol. 42, No. 2, 50–52.
- [33] GUAN W., WANG X., PAN J., LEI J., ZHOU Y., LU C., YAN Y., *Synthesis of magnetic halloysite composites for the effective removal of tetracycline hydrochloride from aqueous solutions*, *Adsorption Science & Technology*, 2012, Vol. 30, No. 7, 579–591.
- [34] HAN Y., CAO X., OUYANG X., SOHI S.P., CHEN J., *Adsorption kinetics of magnetic biochar derived from peanut hull on removal of Cr(VI) from aqueous solution: Effects of production conditions and particle size*, *Chemosphere*, 2016, Vol. 145, 336–341.
- [35] HAN Z., SANI B., AKKANEN J., ABEL S., NYBOM I., KARAPANAGIOTI H.K., WERNER D., *A critical evaluation of magnetic activated carbon's potential for the remediation of sediment impacted by polycyclic aromatic hydrocarbons*, *Journal of Hazardous Materials*, 2015, Vol. 286, 41–47.

- [36] HAN Z., SANI B., MROZIK W., OBST M., BECKINGHAM B., KARAPANAGIOTI H.K., WERNER D., *Magnetite impregnation effects on the sorbent properties of activated carbons and biochars*, Water Research, 2015, Vol. 70, 394–403.
- [37] HAO D.X., GONG F.L., WEI W., HU G.H., MA G.H., SU Z.G., *Porogen effects in synthesis of uniform micrometer-sized poly(divinylbenzene) microspheres with high surface areas*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, Vol. 323, No. 1, 52–59.
- [38] HASANZADEH R., MOGHADAM P.N., BAHRI-LALEH N., SILLANPÄÄ M., *Effective removal of toxic metal ions from aqueous solutions: 2-Bifunctional magnetic nanocomposite base on novel reactive PGMAM-An copolymer@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science, 2017, Vol. 490, 727–746.
- [39] HULING S.G., KAN E., WINGO C., *Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – effects of particle size and iron amendment procedures*, Applied Catalysis B: Environmental, 2009, Vol. 89, No. 3–4, 651–658.
- [40] JIANG L., ZHANG C., WEI J., TJIU W., PAN J., CHEN Y., LIU T., *Surface modifications of halloysite nanotubes with superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and carbonaceous layers for efficient adsorption of dyes in water treatment*, Chemical Research in Chinese Universities, 2014, Vol. 30, No. 6, 971–977.
- [41] JOHNSON B.R., ELDRED T.B., NGUYEN A.T., PAYNE W.M., SCHMIDT E.E., ALANSARI A.Y., AMBURGEY J.E., POLER J.C., *High-capacity and rapid removal of refractory NOM using nanoscale anion exchange resin*, ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, Vol. 8, No. 28, 18540–18549.
- [42] JOSEPH L., HEO J., PARK Y.G., FLORA J.R., YOON Y., *Adsorption of bisphenol A and 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol on single walled carbon nanotubes from seawater and brackish water*, Desalination, 2011, Vol. 281, 68–74.
- [43] KHARISSOVA O.V., RASIKA DIAS H.V., KHARISOV B.I., *Magnetic adsorbents based on micro- and nanostructured materials*, The Royal Society of Chemistry Advances, 2015, Vol. 5, 6695–6719.
- [44] KUMAR S., AHLAWAT W., BHANJANA G., HEYDARIFARD S., NAZHAD M.M., DILBAGHI N., *Nanotechnology-based water treatment strategies*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 14, No. 2, 1838–1858.
- [45] LATHAM A.H., WILLIAMS M.E., *Controlling transport and chemical functionality of magnetic nanoparticles*, Accounts of Chemical Research, 2008, Vol. 41, No. 3, 411–420.
- [46] ŁEBKOWSKA M., ZAŁĘSKA-RADZIWIŁŁ M., *Występowanie i ekotoksyczność nanocząstek*, Ochrona Środowiska, 2011, tom 33, nr 4, 23–26.
- [47] LEENHEER J.A., CROUE J.P., Peer reviewed: *Characterizing aquatic dissolved organic matter*, Environmental Science and Technology, 2003, Vol. 37, No. 1, 18A–26A.
- [48] LI A., SHUANG C., CHAO L., FUQIANG L., WANG J., ZHOU Q., XUE Y., ZHOU Y., ZHANG M., YANG W., ZHU Z., *Magnetic, acrylic strongly basic anion exchange microsphere resin and the manufacturing method thereof*. Patent US 9,183,972 B2, 10.11.2015.
- [49] LI W.T., XU Z.X., SHUANG C.D., ZHOU Q., LI H.B., LI A.M., *Removal of fluorescent dissolved organic matter in biologically treated textile effluents by NDMP anion exchange process: efficiency and mechanism*, Environmental Science and Pollution Research, 2016, Vol. 23, No. 3, 5635–5643.
- [50] LIN J., ZHAN Y., *Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites*, Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 200–202, 202–213.
- [51] LIU C., WANG B., DENG Y., WANG J., CHEN W., LIU Y., *M-PGMA as a new water treatment agent to remove oxytetracycline from water*, Water Science and Technology: Water Supply, 2016, Vol. 16, No. 2, 295–304.
- [52] LIU Z., WANG X., LUO Z., HUO M., WU J., HUO H., YANG W., *Removing of disinfection by-product precursors from surface water by using magnetic graphene oxide*, PLoS ONE, 2015, Vol. 10, No. 12 (doi: 10.1371/journal).

- [53] LU C., SU F., *Adsorption of natural organic matter by carbon nanotubes*, Separation and Purification Technology, 2007, Vol. 58, No. 1, 113–121.
- [54] LUO Y., LI Z., YUAN Y., YUE T., *Bioadsorption of patulin from kiwi fruit juice onto a superior magnetic chitosan*, Journal of Alloys and Compounds, 2016, Vol. 667, 101–108.
- [55] MA W., DAI J., DAI X., DA Z., YAN Y., *Preparation and characterization of chitosan/halloysite magnetic microspheres and their application for removal of tetracycline from an aqueous solution*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, No. 9, 4162–4173.
- [56] MA Y., ZHOU Q., LI A., SHUANG C., SHI Q., ZHANG M., *Preparation of a novel magnetic microporous adsorbent and its adsorption behavior of p-nitrophenol and chlorotetracycline*, Journal of Hazardous Materials, 2014, Vol. 266, 84–93.
- [57] MAGHSOODLOO S., NOROOZI B., HAGHI G.A., SORIAL G.A., *Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 191, No. 1–3, 380–387.
- [58] MERGEN M., ZHAO O., RAYMOND M., GIBSON A., *Enhanced DOC removal with novel MIEX(R) resin in high SUVA waters*, [w:] Proceedings of the IWA Natural Organic Matter Research Conference, Perth, WA, 2013.
- [59] MERGEN M.R.D., ADAMS B.J., VERO G.M., PRICE T.A., PARSONS S.A., JEFFERSON B., JARVIS P., *Characterisation of natural organic matter removed by magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup> Resin)*, Water Science and Technology: Water Supply, 2009, Vol. 9, No. 2, 199–205.
- [60] MERGEN M.R.D., *Impact of magnetic resin on DOC removal and downstream water treatment processes*, PhD Thesis, Centre for Water Science, Cranfield University, Bedfordshire, UK, 2008.
- [61] MIEX<sup>®</sup>Gold – *Technical Data Sheet and Product Information*, Orica Watercare.
- [62] MIEX<sup>®</sup>Gold: *A new generation resin for the drinking water industry*, Orica Watercare, Komunikat prasowy, Denver, 06.06.2013 (<http://miexresin.com/index.asp?page=159>), [dostęp: 22.03.2016].
- [63] MOŁCZAN M., SZLACHTA M., *Anion exchange pretreatment for the removal of natural organic matter from humic reach water*, Water Science and Technology: Water Supply, 2011, Vol. 11, No. 6, 699–710.
- [64] MOŁCZAN M., WOLSKA M., *Skuteczność usuwania rozpuszczonych związków organicznych z wody o malej wartości absorpcyjności właściwej na żywicy anionowymiennej MIEX<sup>®</sup>Gold*, Ochrona Środowiska, 2016, tom 38, nr 2, 23–27.
- [65] MOŁCZAN M., *Wpływ procesu wymiany anionowej na zmianę jakości wody charakteryzowanej wartościami absorpcyjności właściwej (SUVA) i barwy właściwej (SCOA)*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 2, 13–19.
- [66] MURANAKA C.T., JULCOUR C., WILHELM A.M., DELMAS H., NASCIMENTO C.A.O., *Regeneration of activated carbon by (Photo)-Fenton oxidation*, Industrial and Engineering Chemistry Research, 2010, Vol. 49, No. 3, 989–995.
- [67] NEWCOMBE G., DRIKAS M., HAYES R., *Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylsorbeneol*, Water Research, 1997, Vol.31, No. 5, 1065–1073.
- [68] NGUYEN T.D., PHAN N.H., DO M.H., NGO K.T., *Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M: Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization, and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 185, No. 2–3, 653–661.
- [69] OLIVEIRA L.C.A., RACHEL V.R.A., FABRIS J.D., GARG F., SAPAG K., LAGO R.M., *Activated carbon / iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water*, Carbon, 2002, Vol. 40, No. 12, 2177–2183.
- [70] PANDEY N., SHUKLA S.K., SINGH N.B., *Water purification by polymer nanocomposites: an overview*, Nanocomposites, 2017, Vol. 3, No. 2, 47–66.

- [71] PAVAGADHI S., TANG A.L.L., SATHISHKUMARA M., LOH K.P., BALASUBRAMANIAN R., *Removal of microcystin-LR and microcystin-RR by graphene oxide: adsorption and kinetic experiments*, Water Research, 2013, Vol. 47, No. 13, 4621–4629.
- [72] PEREZ O.P., UMETSU Y., SASAKI H., *Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solution at room temperature*, Hydrometallurgy, 1998, Vol. 50, No. 3, 223–242.
- [73] QU X., ALVAREZ P.J.J., LI Q., *Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment*, Water Research, 2013, Vol. 47, No. 12, 3931–3946.
- [74] REN T., SI Y., YANG J., DING B., YANG X., HONG F., YU J., *Polyacrylonitrile/polybenzoxazine-based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@carbon nanofibers: hierarchical porous structure and magnetic adsorption property*, Journal of Materials Chemistry, 2012, Vol. 22, No. 31, 15919–15927.
- [75] RUDGE S.R., KURTZ T.L., VESSELY C.R., CATTERALL L.G., WILLIAMSON D.L., *Preparation, characterization, and performance of magnetic iron–carbon composite microparticles for chemotherapy*, Biomaterials, 2000, Vol. 21, No. 14, 1411–1420.
- [76] SAFARIK I., NYMBURSKA K., SAFARIKOVA M., *Adsorption of water-soluble organic dyes on magnetic charcoal*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 1997, Vol. 69, No. 1, 1–4.
- [77] SARKAR B., MANDAL S., TSANG Y.F., KUMAR P., KIME K.-H., OK Y.S., *Designer carbon nanotubes for contaminant removal in water and wastewater: A critical review*, Science of the Total Environment, 2018, Vol. 612, 561–581.
- [78] SHANN D., DENG S., ZHAO T., WANG B., WANG Y., HUANG J., YU G., WINGLEE J., WIESNER M.R., *Preparation of ultrafine magnetic biochar and activated carbon for pharmaceutical adsorption and subsequent degradation by ball milling*, Journal of Hazardous Materials, 2016, Vol. 305, 156–163.
- [79] SHESHMANI S., ALIREZA A., HASANZADEH S., *Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: a promising nano-adsorbent*, International Journal of Biological Macromolecules, 2014, Vol. 68, 218–224.
- [80] SHORROCK K., DRAGE B., *A pilot plant evaluation of the Magnetic Ion Exchange® process for the removal of dissolved organic carbon at Draycote water treatment works*, Water and Environmental Journal, 2006, Vol. 20, No. 2, 65–70.
- [81] SHUANG C., PAN F., ZHOU Q., LI A., LI P., *Magnetic polyacrylic anion exchange resin: preparation, characterization and adsorption behavior of humic acid*, Industrial and Engineering Chemical Research, 2012, Vol. 51, No. 11, 4380–4387.
- [82] SHUANG C., WANG M., LI P., LI A., ZHOU Q., PAN F., ZHOU W., *Adsorption of humic acid fractions with different molecular weight by magnetic polyacrylic anion exchange resin*, Journal of Soils and Sediments, 2014, Vol. 14, No. 2, 312–319.
- [83] SHUANG C., WANG M., ZHOU Q., ZHANG M., ZHOU Y., *Quaternized magnetic microspheres for the efficient removal of reactive dyes*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 14, 4417–4426.
- [84] SHUANG C., WANG M., ZHOU Q., ZHOU W., LI A., *Enhanced adsorption and antifouling performance of anion-exchange resin by the effect of incorporated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for removing humic acid*, Water Research, 2013, Vol. 47, No. 16, 6406–6414.
- [85] SIVASHANKAR R., SATHYA A.B., VASANTHARAJ K., SIVASUBRAMANIAN V., *Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review*, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 2014, Vol. 1–2, 36–49.
- [86] STAREK J., ZUKAL A., RATHOUSKY J., *Comparison of the adsorption of humic acids from aqueous solutions on active carbon and activated charcoal cloths*, Carbon, 1994, Vol. 32, No. 2, 207–211.
- [87] SUMMERS R.S., KNAPPE D.R., SNOEYINK V.L., *Adsorption of organic compounds by activated carbon*, [w:] *Water Quality and Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th Edition, ed. J.K. Edzwald, McGraw-Hill, 2011.



- [88] TANG Y., LIANG S., YU S., GAO N., ZHANG J., HAICHENG G., WANG Y., *Enhanced adsorption of humic acid on amine functionalized magnetic mesoporous composite microspheres*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, Vol. 406, 61–67, 2012.
- [89] TANHAEI B., AYATI A., BAMOHARRAM F., LAHTINEN M., SILLANPÄÄ M., *A novel magnetic Preyssler acid grafted chitosan nano adsorbent: synthesis, characterization and adsorption activity*, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2016, Vol. 91, No. 5, 1452–1460.
- [90] TANHAEI B., AYATI A., LAHTINEN M., SILLANPÄÄ M., *Preparation and characterization of a novel chitosan/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/magnetite nanoparticles composite adsorbent for kinetic, thermodynamic and isotherm studies of Methyl Orange adsorption*, Chemical Engineering Journal, 2015, Vol. 259, 1–10.
- [91] TANHAEI B., AYATI A., LAHTINEN M., VAZIRI B.M., SILLANPÄÄ M., *A magnetic mesoporous chitosan based core-shells biopolymer for anionic dye adsorption: Kinetic and isothermal study and application of ANN*, Journal of Applied Polymer Science, 2016, Vol. 133, No. 22, 43466 (1–11).
- [92] TANHAEI B., ESFANDYARI M., AYATI A., SILLANPÄÄ M., *Neuro-fuzzy modeling to adsorptive performance of magnetic chitosan nanocomposite*, Journal of Nanostructure in Chemistry, 2017, Vol. 7, No. 1, 29–36.
- [93] WAN M.W., KAN C.C., ROGEL B.D., DALIDA M.L.P., *Adsorption of copper(II) and lead(II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand*, Carbohydrate Polymers, 2010, Vol. 80, No. 3, 891–899.
- [94] WAN NGAH W.S., TEONG L.C., HANAFIAH M.A.K.M., *Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: a review*, Carbohydrate Polymers, 2011, Vol. 83, No. 4, 1446–1456.
- [95] WANG C.L., LIU Q.C., CHENG X.Z., SHEN Z.H., *Adsorption and desorption of gold on the magnetic activated carbon*, Journal of Materials Science and Technology, 1994, Vol. 10, 151–153.
- [96] WANG J., CHEN Z., CHEN B., *Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by graphene and graphene oxide nanosheets*, Environmental Science and Technology, 2014, Vol. 48, No. 9, 4817–4825.
- [97] WANG J., LI H., LI A., SHUANG C., ZHOU Q., *Dissolved organic matter removal by magnetic anion exchange resin and released ion elimination by electrolysis*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 253, 237–242.
- [98] WANG M.Q., ZHOU Q., ZHANG M.C., SHUANG C.D., ZHOU Y., LI A.M., *Preparation of a novel magnetic resin for effective removal of both natural organic matter and organic micropollutants*, Chinese Chemical Letters, 2013, Vol. 24, No. 7, 601–604.
- [99] WANG Q., MA Y., LI A., WANG J., MA R., *Study on the removal of dissolved organic matters in the raw water by a new magnetic anion-exchange resin*, Desalination and Water Treatment, 2016, Vol. 57, No. 2, 572–581.
- [100] WANG W., MA Y., LI A., ZHOU Q., ZHOU W., JIN J., *Two novel multi-functional magnetic adsorbents for effective removal of hydrophilic and hydrophobic nitroaromatic compounds*, Journal of Hazardous Materials, 2015, Vol. 294, 158–167.
- [101] WU R., QU J., HE H., YU Y., *Removal of azo-dye Acid Red B (ARB) by adsorption and combustion using magnetic CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powder*, Applied Catalysis B: Environmental, 2004, Vol. 48, No. 1, 49–56.
- [102] XIA S., XU X., XU C., WANG H., ZHANG X., LIU G., *Preparation, characterization, and phosphate removal and recovery of magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano-particles as adsorbents*, Environmental Technology, 2016, Vol. 37, No. 7, 795–804.
- [103] XIA S., XU X., XU C., ZHENG Y., LIU G., *Synthesis and characterization of magnetic CMC-CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> adsorbents in removing and recovering phosphate*, Fresenius Environmental Bulletin, 2015, Vol. 24, No. 3, 1025–1031.

- [104] XIE Y., QIAN D., WU D., MA X., *Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes*, Chemical Engineering Journal, 2011, Vol. 168, No. 2, 959–963.
- [105] YANG N., ZHU S., ZHANG D., XU S., *Synthesis and properties of magnetic  $Fe_3O_4$ -activated carbon nanocomposite particles for dye removal*, Materials Letters, 2008, Vol. 62, No. 4–5, 645–647.
- [106] YANG X., LI Y., DU Q., SUN J., CHEN L., HU S., WANG Z., XIA Y., XIA L., *Highly effective removal of basic fuchsin from aqueous solutions by anionic polyacrylamide/graphene oxide aerogels*, Journal of Colloid and Interface Science, 2015, Vol. 453, 107–114.
- [107] YAVUZ C.T., MAYO J.T., YU W.W., PRAKASH A., FALKNER J.C., YEAN S., CONG L.H., SHIPLEY H.J., KAN TOMSON A.M., NATELSON D., COLVIN V.L., *Low-field magnetic separation of monodisperse  $Fe_3O_4$  nanocrystals*, Science, 2006, Vol. 314, No. 5801, 964–967.
- [108] YIN Y., ZHOU S., MIN C., WU L., *Preparation of rattle-type magnetic mesoporous carbon spheres and their highly efficient adsorption and separation*, Journal of Colloid and Interface Science, 2011, Vol. 361, No. 2, 527–533.
- [109] YU F., MA J., WANG J., ZHANG M., ZHENG J., *Magnetic iron oxide nanoparticles functionalized multi-walled carbon nanotubes for toluene, ethylbenzene and xylene removal from aqueous solution*, Chemosphere, 2016, Vol. 146, 162–172.
- [110] YU L., WANG H., ZHANG Y., ZHANG B., LIU J., *Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment*, Environmental Science: Nano, 2016, Vol. 5, No. 1, 28–44.
- [111] ZHANG G., QU J., LIU H., COOPER A.T., WU R.,  *$CuFe_2O_4$ /activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration*, Chemosphere, 2007, Vol. 68, No. 6, 1058–1066.
- [112] ZHANG H., *Regeneration of exhausted activated carbon by electrochemical method*, Chemical Engineering Journal, 2002, Vol. 85, No. 1, 81–85.
- [113] ZHANG S., TAO L., JIANG M., GOU G., ZHOU Z., *Single-step synthesis of magnetic activated carbon from peanut shell*, Materials Letters, 2015, Vol. 157, 281–284.
- [114] ZHAO F., REPO E., DULIN Y., SILLANPÄÄ M.E.T., *Adsorption of Cd(II) and Pb(II) by a novel EGTA-modified chitosan material: kinetics and isotherms*, Journal of Colloid and Interface Science, 2013, Vol. 409, 174–182.
- [115] ZHOU Q., LI Z., SHUANG C., LI A., ZHANG M., WANG M., *Efficient removal of tetracycline by reusable magnetic microspheres with a high surface area*, Chemical Engineering Journal, 2012, Vol. 210, 350–356.
- [116] ZHOU Q., WANG W., SHUANG C., WANG M., MA Y. LI A., *Reusable magnetic microspheres for efficient removal of atrazine in aqueous media*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 253, 190–197.
- [117] ZHOU Q., ZHANG M.C., SHUANG C.D., LI Z.Q., LI A.M., *Preparation of a novel magnetic powder resin for the rapid removal of tetracycline in the aquatic environment*, Chinese Chemical Letters, 2012, Vol. 23, No. 6, 745–748.

## 10. Perspektywy rozwoju procesu

Na rozwój technologii związanych z oczyszczaniem wody wpływają dwie grupy czynników. Pierwsza określa zapotrzebowanie na efekty technologiczne generowane dzięki zastosowaniu określonej metody. Druga obejmuje możliwości rozwojowe i adaptacyjne oferowane przez samą metodę. Zarówno konieczność usuwania organicznych komponentów wody, jak i patrząc szerzej, potrzeba usuwania zanieczyszczeń z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi są działaniami, których nikt dziś nie kwestionuje. Co więcej, zakres ingerencji w skład i właściwości oczyszczanej wody ulega systematycznemu poszerzaniu. Pojawianie się nowych rozwiązań technologicznych, do których ciągle jeszcze zalicza się proces wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych, stanowi jedną z odpowiedzi na rosnące zapotrzebowanie w tym zakresie.

Jednym z efektów obserwowanych zmian klimatycznych jest wzrost temperatury śródlądowych wód powierzchniowych, który dotyczy zarówno odnotowywanych wartości maksymalnych, jak i przeciętnych. Zjawisko to ma konsekwencje w zakresie równowagi chemicznej, aktywności biologicznej oraz szeregu innych interakcji zachodzących w środowisku wodnym. Do kluczowych należy zaliczyć zmiany struktury związków organicznych oraz systematyczny wzrost ich zawartości w wodach [1, 9, 18, 26, 41, 42]. Evans i wsp. [11] badając 22 źródła wody w Wielkiej Brytanii stwierdził średni wzrost zawartości RWO o 91% (!) w ciągu 15 lat. Niepokoić może fakt, że sam wzrost temperatury nie wyjaśnia w wystarczającym stopniu obserwowanych w wodach zmian zawartości NMO [49]. Wpływ nieznanymi czynnikami może stymulować występowanie nieprzewidywalnych skutków w globalnym obiegu węgla [32] oraz niespodziewanych zagrożeń dla kontroli zawartości NMO w układach oczyszczania wody. W tym kontekście istotnego znaczenia nabiera dostęp do zróżnicowanych metod usuwania składników organicznych z wody, w czym znaczącą rolę mogą odegrać metody adsorpcyjne, a wymiana anionowa z wykorzystaniem adsorbentów proszkowych oraz zastosowanie technologii nanocząstek w szczególności.

Delpła i wsp. [9] zauważają, że obserwowane współcześnie i spodziewane w przyszłości zmiany w wodach, dotyczące zarówno ich podaży, jak i jakości, mają i będą miały wpływ na technologie oczyszczania wody. Można przypuszczać, że zdolności rozwojowe i adaptacyjne poszczególnych procesów będą determinowały ich przydatność oraz trwałość pozycji zajmowanej w układzie technologicznym.

Nowe technologie rzadko stanowią produkt kompletny, o ściśle określonych i nieprzekraczalnych ramach użytkowania. O ile w pierwszym etapie sukcesem może być samo zaistnienie, to w dłuższej perspektywie będzie nim trwał miejsce wśród metod wykorzystywanych w praktyce, w tym na przykład uzyskanie statusu najlepszej dostępnej technologii. Żywotność technologii w znacznej mierze jest uwarunkowana jej możliwościami rozwojowymi. Proces magnetycznej wymiany anionowej stanowi już rozwiązanie na tyle kompletne, że może być z powodzeniem stosowany w praktyce, nawet z użyciem zunifikowanych modułów procesowych.

Kluczowa wartość procesu opiera się na możliwości magnetycznej separacji adsorbentu. Dzięki temu możliwe jest stosowanie adsorbentów o drobnym ziarnie, ich regeneracja i wielokrotne wykorzystanie. To z kolei pozwala na użycie metod adsorpcyjnych na początku układu technologicznego oczyszczania wody, co dotychczas było utrudnione. Chociaż w technologii oczyszczania wody wykorzystuje się obecnie tylko magnetyczne adsorbenty jonowymiennie, to w dłuższej perspektywie mechanizm usuwania składników organicznych (szerzej: zanieczyszczeń) z wody będzie drugorzędny. Możliwości związania komponentu magnetycznego z adsorbentami o różnych właściwościach, co omówiono w rozdziale 9, pozwolą na znaczne poszerzenie zakresu zanieczyszczeń wody usuwanych za pomocą podlegających regeneracji adsorbentów proszkowych. Właśnie zdolność do wielokrotnego odtwarzania pojemności adsorbentu w regeneracji prowadzonej w miejscu stosowania procesu stanowi niezbędny warunek wdrożenia nowego adsorbentu magnetycznego.

Wśród istotnych wyróżników procesu wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych należy podkreślić ciągłość operacyjną oraz łatwość regeneracji. Biorąc pod uwagę częściową rozłączność frakcji NMO usuwanych w anionicie oraz z użyciem koagulacji, rozwiązanie to stanowi silne wzmocnienie potencjału wstępnego etapu oczyszczania wód powierzchniowych. W wypadku układów technologicznych pozbawionych koagulacji rola ta może być nawet jeszcze większa. Dotychczasowe badania oraz wdrożenia dowodzą, że przyjęcie koncepcji włączenia metody adsorpcyjnej do początkowego etapu oczyszczania wody było zasadne. Zapewne zasadne będzie również jej rozwijanie. Potencjał rozwojowy metody można obecnie dostrzec w kilku obszarach, takich jak:

- modyfikowanie lub tworzenie całkowicie nowych rozwiązań adsorbentów magnetycznych,
- dążenie do lepszego wykorzystania pojemności jonitu,
- poszukiwanie wydajniejszych rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów,
- poszukiwanie oszczędnych metod regeneracji i związane z tym ograniczanie ilości powstających odpadów procesowych,
- łączenie magnetycznej wymiany anionowej z innymi procesami oczyszczania wody, w formie procesów zespolonych we wspólnym reaktorze, w postaci sekwencji procesów lub w innych konfiguracjach,
- ograniczanie kosztów inwestycji oraz eksploatacji,

- minimalizacja potencjalnych zagrożeń stwarzanych przez stosowanie metody,
- rozwijanie zakresu możliwych zastosowań procesu.

Zważywszy, że proces wnosi wiele nowego do technologii oczyszczania wody, co podkreślano we wcześniejszych rozdziałach, otwarte pozostaje pytanie, na ile ta innowacyjność może być jeszcze wzbogacana w przyszłości i na ile może być konkurencyjna wobec innych metod. Dotyczy to nie tylko metod opartych na separacji zanieczyszczeń, ale także prowadzących do głębokiej lub nawet pełnej degradacji zawartych w wodzie substancji organicznych, jak w procesach pogłębionego utleniania [45, 48].

## 10.1. Proces

Główne wyróżniki wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych to oryginalny adsorbent oraz systemy reaktorów umożliwiające realizację procesu bez przerw związanych z potrzebami regeneracji. W obu tych sferach jest możliwy postęp.

Duży potencjał rozwojowy metody można dostrzec w tworzeniu nowych adsorbentów magnetycznych. Możliwości zawarte w tej dziedzinie eksploracji naukowych zaledwie zasygnalizowano w rozdziale 9. Z przedstawionego zestawienia wynikają główne kierunki poszukiwań. Są nimi:

- zwiększanie pojemności adsorbentu,
- uzyskanie jednorodności geometrycznej granul,
- doskonalenie metod syntezy adsorbentów,
- zmniejszanie rozmiarów granul (aż do skali nanocząstki),
- zwiększenie spektrum usuwanych zanieczyszczeń,
- zapewnienie dużej żywotności adsorbentu,
- zmniejszenie uciążliwości środowiskowej odpadów związanych z wykorzystaniem adsorbentu,
- minimalizacja kosztów wytwarzania adsorbentu.

Poszukiwania te wykraczają poza obszar typowych wymiennicy jonowych i obejmują również magnetyczne adsorbenty o rozwiniętej powierzchni [54], w tym węgle aktywne [37], a także nanosorbenty [2] i hydrożele [20, 21].

Pojawienie się magnetycznych adsorbentów proszkowych o zróżnicowanych właściwościach może wywołać podobny efekt, jaki obserwowano w przeszłości po udostępnieniu szerokiej gamy koagulantów, w tym spolimeryzowanych oraz wstępnie hydrolizowanych. Działania optymalizacyjne koagulacji uwolniono od trudnych w realizacji korekt prowadzenia procesu, zastępując je możliwością doboru lepiej dopasowanego koagulantu. Analogicznie, lepiej dopasowany do potrzeb konkretnego surowca proszkowy adsorbent magnetyczny umożliwi bardziej precyzyjną realizację

celów stawianych metodzie. Szerszy wybór adsorbentów zmniejszy też ryzyko inwestycyjne (zależność od jednego dostawcy) oraz eksploatacyjne (możliwość zmiany adsorbentu adekwatnie do zmieniających się cech ujmowanej wody). Wydaje się, że brak dostępu do szerszej gamy produktów stanowi obecnie główną barierę w powszechnieniu procesu magnetycznej wymiany anionowej.

Reaktor to drugie ogniwo procesu, którego częściowa ewolucja już się dokonała (rozdział 6). Kolejne modyfikacje zmierzały do intensyfikacji procesu (reaktor typu HR), a następnie do lepszego wykorzystania pojemności adsorbentu (reaktor HR-CC). Nowsze konstrukcje reaktorów zapewniły też zmniejszenie strat żywicy. Kiedy wydawało się, że pozostało niewiele możliwości poprawy, zaproponowano całkowicie odmienną koncepcję reaktora. W przeciwieństwie do wcześniejszych rozwiązań, w reaktorze typu SIX<sup>®</sup> [14] wykorzystano przepływ tłokowy oraz małą wartość wieku żywicy. Pojawienie się procesu wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej stanowiło inspirację do tworzenia systemów procesowych pozwalających na generowanie zbliżonych efektów technologicznych przy wykorzystaniu konwencjonalnych materiałów jonowymiennych. Każde z tych rozwiązań ma swoją specyfikę oraz indywidualne zalety. Próby łączenia tych zalet mogą prowadzić do kolejnych koncepcji reaktorów o cechach obecnie niedostępnych. Ta droga rozwoju z całą pewnością pozostaje szeroko otwarta.

Prawdopodobnie najmniejszy postęp jaki odnotowano od czasu pierwszych zastosowań procesu dotyczy systemów regeneracji. Poza zmianami w obrębie charakteru kontaktu żywicy i środka regenerującego (układ z pełnym wymieszaniem lub tłokowy) oraz prób wykorzystania alternatywnych wobec NaCl substancji regenerujących wydarzyło się niewiele. Co więcej, inne, np. bardziej przyjazne dla środowiska środki regenerujące nie wytrzymują konkurencji z relatywnie tanim i łatwym w użyciu chlorkiem sodu.

Możliwe, że brak wyraźnego postępu ma swoje uzasadnienie w potrzebie indywidualizacji procedury regeneracji, co wiąże się z mniejszymi możliwościami formułowania rozwiązań o charakterze uniwersalnym. Jednak wydaje się, że tak jak udało się zwiększyć intensywność samego procesu, tak również możliwa jest intensyfikacja regeneracji i zmniejszenie kubatury związanych z nią urządzeń.

## 10.2. Integracja z układem technologicznym

W rozdziale 8 omówiono współdziałanie wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych z innymi procesami oczyszczania wody oraz korzyści technologiczne wynikające z takich połączeń. W ciągu kilkunastu lat badań procesu aspekt tego współdziałania był jednym z kluczowych tematów. W wielu wypadkach

obserwowano korzystne interakcje z innymi procesami, co pozwala na stwierdzenie, że dla magnetycznej wymiany anionowej istnieje miejsce w układzie technologicznym oczyszczania wody.

Jak wspomiano w rozdziale 8, proces wymiany anionowej na proszkowych adsorbentach magnetycznych nie jest stosowany samodzielnie i raczej nie zastępuje innych procesów, lecz uzupełnia lub wspomaga ich działanie. Oznacza to, że w wypadku wdrożenia metody trzeba znaleźć dla niej miejsce w istniejącym układzie oczyszczania. Skrajne lokalizacje w układzie technologicznym stwarzają mniej przeszkód w integracji nowego procesu z ciągiem oczyszczania wody. Typowa dla magnetycznej wymiany anionowej rola pierwszego procesu w układzie technologicznym wiąże się z najmniejszymi możliwymi komplikacjami przy włączaniu w istniejący układ hydrauliczny, zarówno w systemie przepływu grawitacyjnego, jak i ciśnieniowego. O ile dominują rozwiązania konstrukcyjne reaktorów ze zbiornikami otwartymi o swobodnym zwierciadle wody, to znane są również ich adaptacje do systemu ciśnieniowego [31].

Znaczące możliwości rozwoju metody może stwarzać koncepcja procesów hybridowych z udziałem magnetycznej wymiany anionowej (podrozdział 6.4). Zintegrowanie procesu z koagulacją oraz adsorpcją PWA nie wymaga znaczących zmian w dostępnych i wykorzystywanych systemach reaktorów. W wypadku procesów separacji membranowej będzie preferowane wykorzystanie kapilarnych modułów zanurzonych.

### 10.3. Koszty

Koszt stosowania każdego procesu jest, obok przydatności technologicznej, głównym czynnikiem decydującym o możliwości jego zastosowania. Ocena kosztów stanowi trudne zadanie, ponieważ zależy od skali badania i ostatecznie weryfikuje ją tylko skala techniczna. Literatura dostarcza wielu szacunków kosztów prowadzenia procesu magnetycznej wymiany anionowej opartych na różnych danych źródłowych [33, 47]. Analizy takie przeważnie porównują hipotetyczne koszty procesu (poparte wynikami badań pilotowych) z kosztami procesów obecnych w eksploatowanym układzie technologicznym lub innych stanowiących alternatywę. Niestety, oceny te są jednostronne, co podważa ich wiarygodność. Jednak w oparciu o nie oraz nieliczne dane z eksploatacji można pokusić się o zestawienie składników kosztów i wskazać ich wagę:

1. koszty inwestycji, w tym:
  - a. projekt i inne części dokumentacji (w tym badania pilotowe),
  - b. budowa instalacji,
  - c. dostawy i ubezpieczenia,
  - d. wsad żywicy,
  - e. inne;

2. koszty eksploatacji, w tym:
  - a. zużycie energii,
  - b. zużycie środka regenerującego,
  - c. utylizacja roztworu poregeneracyjnego,
  - d. uzupełnianie strat żywicy,
  - e. koszty obsługi i serwisu,
  - f. koszty wymiany zużywających się części instalacji,
  - g. inne;
3. oszczędności w kosztach eksploatacji innych procesów, w tym:
  - a. zmniejszone zużycie koagulantu i flokulantu,
  - b. mniejsza ilość osadów koagulacyjnych do unieszkodliwienia,
  - c. zmniejszone zużycie środków stosowanych do korekty pH,
  - d. zmniejszone zużycie ozonu (koszty energii),
  - e. zmniejszone zużycie środków dezynfekcyjnych,
  - f. mniejsza częstość regeneracji złóż GWA,
  - g. mniejsze zapotrzebowanie energii,
  - h. inne.

Spośród wymienionych należy zwrócić szczególną uwagę na koszty adsorbentu oraz jego regeneracji. Pozostałe składowe nie odbiegają znacząco od kosztów typowych procesów wchodzących w skład konwencjonalnego układu technologicznego oczyszczania wody. Według Slunjskiego i wsp. [47] relatywnie małe koszty inwestycyjne wynikają zarówno z wykorzystania prostych rozwiązań technicznych, znanych z innych metod oczyszczania wody, jak i z dużo mniejszego wsadu żywicy (15–25%), niż w wypadku użycia anionitu konwencjonalnego. Z kolei w koszcie adsorbentu niewątpliwie zawarta jest cena innowacji. Natomiast koszty prowadzenia regeneracji stanowią cenę możliwości wielokrotnego wykorzystania adsorbentu. Zwraca się uwagę, że wymiana anionowa na proszkowych adsorbentach magnetycznych może wpływać na zmniejszenie kosztów prowadzenia innych procesów. Cromphout i wsp. [8] na podstawie badań pilotowych prowadzonych na rzecz zakładu oczyszczania wody Kluizen w Belgii ocenili, że koszty eksploatacji procesu, związane głównie z uzupełnianiem strat żywicy i prowadzeniem regeneracji, są równoważone przez oszczędności wynikające z mniejszego zużycia środków chemicznych oraz mniejszego wytwarzania odpadów stałych w całym układzie technologicznym. Duże oszczędności energii stwarza możliwość rezygnacji z ozonowania wody [55]. Korzyści wynikające z poprawy jakości wody oczyszczonej stanowią w tym bilansie wartość dodaną. W raporcie [7] wykazano z kolei, że podobnie jak w wypadku innych procesów, koszty jednostkowe stosowania wymiany anionowej na proszkowej żywicy magnetycznej maleją wraz z powiększaniem instalacji.

Upowszechnienie technologii będzie wymagało racjonalizacji kosztów adsorbentu, czemu sprzyja dynamiczny rozwój materiałów o podobnych cechach (rozdział 9). Koszty inwestycji mogą stać się bardziej atrakcyjne w efekcie tworzenia stypizowa-



nych konstrukcji wykonywanych z powtarzalnych elementów produkowanych seryjnie. Takie rozwiązanie stanowi obecnie system reaktorów MagnaPak® [28]. System ten opiera się na reaktorze typu HR i ma ograniczony zakres wydajności, co pozostawia możliwości tworzenia kolejnych rozwiązań tego typu, zarówno odwołujących się do innych konstrukcji reaktorów, jak i szerszego zakresu wydajności.

Optymalizacja regeneracji jest trudnym zadaniem, które powinno uwzględniać zarówno koszty wykorzystywanych materiałów, jak i koszty środowiskowe. Wszystkie brane obecnie pod uwagę środki regenerujące bardziej przyjazne dla środowiska niż chlorek sądu są istotnie droższe (podrozdział 7.10.1). Ostatniego słowa nie powiedziano natomiast w kwestii samej procedury regeneracji oraz ustalania reguł postępowania prowadzących do minimalizacji dawki środka regenerującego.

Kompleksowe ujęcie problematyki kosztów prowadzenia procesów technologicznych oraz ich wiarygodnych porównań umożliwiają metody analizy cyklu życia [4, 5].

## 10.4. Zagrożenia

Nie wolno też zapominać o potencjalnych zagrożeniach. Materiały wchodzące w kontakt z oczyszczaną wodą nie mogą negatywnie wpływać na jej jakość. Jednak w tym aspekcie rzeczywistość znacznie odbiega od ideału. Systemy wodociągowe są rozległe, budowane dużym nakładem środków i w długiej perspektywie czasowej. Raz zastosowane rozwiązania pozostają czynne przez wiele lat. Tym bardziej należy zwracać baczną uwagę na wprowadzane zmiany i ich następstwa oraz zawczasu oceniać ich ryzyko.

Jednym z zagrożeń związanych ze stosowaniem żywic anionowymiennych w oczyszczaniu wody jest możliwość uwalniania przez nie prekursorów nitrozoamin, kancerogennych związków chemicznych powstających w procesach utleniania, również tych powszechnie wykorzystywanych w celu dezynfekcji wody [35]. Nitrozoaminy są o kilka rzędów wielkości bardziej kancerogenne niż trójhalometany [12]. Szczególnie sprzyjające warunki formowania nitrozoamin stwarza chloraminowanie wody zawierającej aminy drugo-, trzecio-, lub czwartorzędowe [43]. Jest to tym bardziej niekorzystne, gdyż chloraminowanie jest uznawane za metodę dezynfekcji sprzyjającą ograniczeniu ryzyka tworzenia innych kancerogennych produktów ubocznych, jak trójhalometany i kwasy halogenooctowe [27]. Jednym ze źródeł uwalnianych nitrozoamin lub ich prekursorów mogą być grupy funkcyjne anionitów [44]. Uwalnianie tych składników jest przede wszystkim obserwowane w początkowym okresie pracy świeżej żywicy, ale również w efekcie prowadzonej regeneracji lub nierównomierności przepływu wody [13, 19]. W nielicznych badaniach żywicy magnetycznej nie stwierdzono oddziaływań związanych z usuwaniem prekursorów nitrozoamin ani ich uwalniania [13]. Jedynie w próbkach wody zawierających ścieki oczyszczone i oczyszczanych za pomocą żywicy MIEX®DOC obserwowano wzrost tendencji do tworzenia

nitrozoamin [15]. Mimo braku jednoznacznych dowodów na uwalnianie nitrozamin lub ich prekursorów z proszkowych żywic magnetycznych problem ten wymaga uwagi, ponieważ w wypadku wykorzystania innych materiałów anionowymiennych w układach technologicznych oczyszczania wody ich obecność w wodzie oczyszczonej jest odnotowywana [12].

Inne zagrożenie dla jakości wody oczyszczonej stanowią przedostające się do niej pozostałości po regeneracji, w tym niepożądane domieszki środka regenerującego. Dążenie do ograniczania strat wody związanych z płukaniem anionitu po regeneracji prowadzi do obecności środka regenerującego w oczyszczonej wodzie. Przeważnie nie stanowi to zagrożenia, ale wymaga monitorowania. Wykorzystywany w regeneracji chlorek sodu zawiera domieszki, wśród nich bromki i jodki, które są prekursorami ubocznych produktów utleniania. Zagrożenia z tym związane są tym większe, im częstsze są regeneracje. Są one też trudne do prognozowania, ponieważ proces umożliwia zarówno ich wprowadzanie, jak i usuwanie.

Korzystanie z adsorbentów proszkowych wiąże się z ryzykiem ich migracji. Straty żywicy magnetycznej mają nie tylko znaczenie ekonomiczne, ale również higieniczne i ekologiczne. Przenikanie jonitu do sieci wodociągowej lub odpadów z oczyszczania wody oraz możliwość migracji do środowiska generują zagrożenia mniejsze niż w wypadku nanocząstek, ale większe niż w odniesieniu do żywic konwencjonalnych. Układ oczyszczania musi dysponować pewną barierą przed przenikaniem granul jonitu. Może nią być membrana, zwłaszcza zanurzona, która zatrzymuje adsorbent w reaktorze. Z uwagi na przenoszenie zagrożeń do popłuczyn argumenty wskazujące na zatrzymywanie traconej żywicy w filtrach z czasem przestaną być satysfakcjonujące.

## 10.5. Zakres stosowania

Jako główne zadanie magnetycznej wymiany anionowej wskazywane jest usuwanie substancji organicznych. Głównym medium poddawanych oczyszczeniu jest woda naturalna przeznaczona do spożycia przez ludzi. Nie oznacza to, że proces nie może mieć innych zastosowań. Oczyszczanie innych mediów oraz usuwanie innych zanieczyszczeń to dwa obszerne zagadnienia w dalszym rozwoju metody.

Metoda może być przydatna w oczyszczaniu ścieków różnego pochodzenia, zarówno w charakterze procesu samodzielnego, jak i wspomagającego [6, 16, 22, 24, 25, 34, 38–40, 46, 50–53]. Podejmowano próby wykorzystania żywicy magnetycznej w charakterze nośnika enzymów dostarczanych do biologicznego reaktora membranowego [23]. Znane są przykłady instalacji o skali technicznej wykorzystywane w oczyszczaniu ścieków komunalnych oraz pochodzących z przemysłu papierniczego [31].

Selektywność adsorbentu jest czynnikiem sprzyjającym jego użyciu w celu odzyskania surowców. Przystosowanie do warunków technicznych charakterystycznych dla zakładów oczyszczania wody umożliwia prowadzenie takich działań na dużą skalę, typ-

wą dla produkcji przemysłowej. Na przeciwnym biegunie skali działania można ulokować możliwość selektywnego zażęzania składników roztworów w celach analitycznych. Zażęzanie pozwala na większą precyzję analiz oraz umożliwia stwierdzenie obecności składników występujących w ilościach śladowych. Badanie zażęzonego roztworu może dostarczyć więcej danych niż analiza pozostałych strumieni procesowych [30].

Potrzeby usuwania anionowych składników wody innych niż NMO nie są wystarczająco zaspokajane w konwencjonalnym układzie technologicznym. W wielu wypadkach brakuje też wiedzy o obecności takich substancji w wodach. Szerzej o możliwościach wiązania syntetycznych substancji organicznych oraz anionów nieorganicznych w materiale żywicy magnetycznej pisano w podrozdziale 7.11.1. Separacja tych składników zyskała w ostatnich latach silne podstawy doświadczalne, które nie znalazły jednak jeszcze odzwierciedlenia w praktyce. W zestawieniu istniejących instalacji procesu wymiany anionowej na proszkowych żywicach magnetycznych znajdują się nieliczne przykłady wykorzystania metody do usuwania związków arsenu oraz azotanów z wód podziemnych [31]. Można się spodziewać, że z czasem podobnych zastosowań będzie więcej.

## 10.6. Zakończenie

Patrząc w przyszłość, rodzi się pytanie: czy rozwój metody zmieni nakreślony w pracy sposób charakterystyki procesu? Po jednej stronie znajduje się ufność, że jest on na tyle uniwersalny, że pozostanie aktualny mimo wprowadzanych modyfikacji. Po drugiej stronie jest ciekawość, jak bardzo musiałby być zmieniony proces, by również sposób jego charakterystyki wymagał korekty. Jakie czynniki będą w przyszłości stymulowały potrzeby zmian omawianego procesu?

Neale i Schäfer [36] analizując możliwości rozwoju metody wskazują na kilka cech, które ich zdaniem są wadami procesu. To przede wszystkim brak zdolności do dezynfekcji oraz usuwania mętności wody. To na pozór absurdalne „zarzuty” wobec procesu, któremu stawiane są inne cele. Warto jednak zauważyć, że zdolność dezynfekcji mają nanocząstki niektórych metali i ich tlenków [9, 10, 17, 29], a skuteczne usuwanie mętności jest możliwe w procesie wymiany anionowej skojarzonej z separacją membranową [50].

Technologia wody stawiała i staje przed wieloma wyzwaniem. Ich rozwiązywanie poprzez kolejne rozbudowy układów technologicznych osiągnie kiedyś kres racjonalności. Gdyby korzystając z nowych materiałów eksploatacyjnych udało się połączyć w jednym reaktorze usuwanie mętności i związków organicznych o różnych właściwościach z dezynfekcją wody, byłaby szansa na skoncentrowanie wszystkich kluczowych funkcji konwencjonalnego układu technologicznego oczyszczania wody powierzchniowej w procesie o charakterze jednostopniowym. Czy to jest możliwe?

## Literatura do rozdziału 10

- [1] AGOSTINO A., MORADI S., BUSTAMANTE H., HAMILTON L., LESLIE G., *Tracking changes in natural organic matter character in an Australian drinking water catchment*, International Journal of Environmental Science and Development, 2018, Vol. 9, No. 9, 278–281.
- [2] AMBASHTAA R.D., SILLANPÄÄ M., *Water purification using magnetic assistance: A review*, Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 180, No. 1–3, 38–49.
- [3] AMIN M.T., ALAZBA A.A., MANZOOR U., *A review of removal of pollutants from water/wastewater using different types of nanomaterials*, Advances in Materials Science and Engineering, 2014, Vol. 2014 (article ID 825910, 24 pages).
- [4] AMINI A., KIM Y., ZHANG J., BOYER T., ZHANG Q., *Environmental and economic sustainability of ion exchange drinking water treatment for organics removal*, Journal of Cleaner Production, 2015, Vol. 104, 413–421.
- [5] BONTON A., BOUCHARD C., BARBEAU B., JEDRZEJAK, S., *Comparative life cycle assessment of water treatment plants*, Desalination, 2012, Vol. 284, 42–54.
- [6] BOYER T.H., GRAF K.C., COMSTOCK S.E.H., TOWNSEND T.G., *Magnetic ion exchange treatment of stabilized landfill leachate*, Chemosphere, 2011, Vol. 83, No. 9, 1220–1227.
- [7] CALFED Delta Region Drinking Water Quality Management Plan, Contra Costa Water District, the City of Stockton, and Solano County Water Agency, 2005, (<https://www.ccwater.com/Document-Center/View/384/Delta-Region-Water-Quality-Management-Plan-PDF?bidId=>) [dostęp: 19.10.2018].
- [8] CROMPHOUT J., VERDICT L., MARTIN E., VANHOUCKE R., VANHULLEBUSCH T., *Comparison between magnetic ion exchange resin-ultrafiltration and enhanced coagulation–filtration for the treatment of an NOM loaded surface water*, Water Science and Technology: Water Supply, 2008, Vol. 8, No. 6, 643–651.
- [9] DELPLA I., JUNG A.-V., BAURES E., CLEMENT M., THOMAS O., *Impacts of climate change on surface water quality in relation to drinking water production*, Environment International, 2009, Vol. 35, No. 8, 1225–1233.
- [10] EINAGA H., FUTAMURA S., IBUSUKI T., *Photocatalytic decomposition of benzene over TiO<sub>2</sub> in a humidified airstream*, Physical Chemistry Chemical Physics, 1999, Vol. 1, No. 20, 4903–4908.
- [11] EVANS C.D., MONTEITH D.T., COOPER D.M., *Long-term increases in surface water dissolved organic carbon: Observations, possible causes and environmental impacts*, Environmental Pollution, 2005, Vol. 37, No. 1, 55–71.
- [12] FLOWERS R.C., *Anion exchange resins as sources of nitrosamines and nitrosamine precursors*, PhD Dissertation, University of North Carolina, Chapel Hill, 2012.
- [13] FLOWERS R.C., SINGER P.C., *Anion exchange resins as a source of nitrosamines and nitrosamine precursors*, Environmental Science and Technology, 2013, Vol. 47, No. 13, 7365–7372.
- [14] GALJAARD G., KAMP P., *Ion exchange process with plug flow conditions and short residence times*. Patent WO 2013172710 A1, 21.11.2013.
- [15] GAN X., KARANFIL T., KAPLAN BEKAROGLU S.S., SHAN J., *The control of N-DBP and C-DBP precursors with MIEX<sup>®</sup>*, Water Research, 2013, Vol. 47, No. 3, 1344–1352.
- [16] GUO W.S., ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., KANDASAMY J., *Membranes coupled with physico-chemical treatment in water reuse*, Water Science and Technology, 2010, Vol. 61, No. 2, 513–519.
- [17] GUPTA P.D., MUTHUKUMAR A., SHILPA V., ABUBAKAR G., SOOD P.P., *Nanotechnology in drinking water purification: A critical review*, Journal of Cell and Tissue Research, 2017, Vol. 17, No. 3, 6315–6321.

- [18] HAJZLAR J., DUBROVSKÝ M., BUCHTELEC J., RŮŽIČKA M., *The apparent and potential effects of climate change on the inferred concentration of dissolved organic matter in a temperate stream (the Malše River, South Bohemia)*, Science of the Total Environment, 2003, Vol. 310, No. 1–3, 143–152.
- [19] KEMPER J.M., WESTERHOFF P., DOTSON A., MITCH W.A., *Nitrosamine, dimethylnitramine, and chloropicrin formation during strong base anion-exchange treatment*, Environmental Science and Technology, 2009, Vol. 43, No. 2, 466–472.
- [20] KHAN M., LO I.M.C., *A holistic review of hydrogel applications in the adsorptive removal of aqueous pollutants: Recent progress, challenges, and perspectives*, Water Research, 2016, Vol. 106, 259–271.
- [21] KHAN M., LO I.M.C., *Removal of ionizable aromatic pollutants from contaminated water using nano  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based magnetic cationic hydrogel: sorptive performance, magnetic separation and re-usability*, Journal of Hazardous Materials, 2017, Vol. 322, 195–204.
- [22] KIM H.-C., DEMPSEY B.A., *Removal of organic acids from EfOM using anion exchange resins and consequent reduction of fouling in UF and MF*, Journal of Membrane Science, 2010, Vol. 364, No. 1–2, 325–330.
- [23] KIM H.-W., OH H.-S., KIM S.-R., LEE K.-B., YEON K.-M., LEE C.-H., KIM S., LEE J.-K., *Microbial population dynamics and proteomics in membrane bioreactors with enzymatic quorum quenching*, Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, Vol. 97, No. 10, 4665–4675.
- [24] KOWALSKA I., *Surfactant removal from water solutions by means of ultrafiltration and ion-exchange*, Desalination, 2008, Vol. 221, No. 1–3, 351–357.
- [25] KOWALSKA I., *Usuwanie anionowych substancji powierzchniowo czynnych w procesie wymiany jonowej*, Ochrona Środowiska, 2009, tom 31, nr 1, 25–29.
- [26] KRAUS T.E., ANDERSON C.A., MORGENSTERN K., DOWNING B.D., PELLERIN B.A., BERGAMASCHI B.A., *Determining sources of dissolved organic carbon and disinfection by-product precursors to the McKenzie River, Oregon*, Journal of Environmental Quality, 2010, Vol. 39, 2100–2112.
- [27] LEAVEY-ROBACK S.L., SUGAR C.A., KRASNER S.W., SUFFET I.H., *NDMA formation during drinking water treatment: A multivariate analysis of factors influencing formation*, Water Research, 2016, Vol. 95, 300–309.
- [28] *MagnaPak<sup>®</sup> Treatment Systems: Packaged MIEX<sup>®</sup> Plants*, Ixom Watercare Equipment Brochure (<http://www.etc-sales.com/pdf/MagnaPak%20Ixom%20CG%20Edits.pdf>) [dostęp: 2.09.2018].
- [29] MAKHLUF S., DROR R., NITZAN Y., ABRAMOVICH Y., JELINEK R., GEDANKEN A., *Micro-wave-assisted synthesis of nanocrystalline MgO and its use as a bacteriocide*, Advanced Functional Materials, 2005, Vol. 15, No. 10, 1708–1715.
- [30] MERGEN M.R.D., ADAMS B.J., VERO G.M., PRICE T.A., PARSONS S.A., JEFFERSON B., JARVIS P., *Characterisation of natural organic matter removed by magnetic ion exchange resin (MIEX<sup>®</sup> Resin)*, Water Science and Technology: Water Supply, 2009, Vol. 9, No. 2, 199–205.
- [31] *MIEX<sup>®</sup> Technology – Current Installations – February 2013*, Orica Watercare, 2013.
- [32] MONTEITH D.T., STODDARD J.L., EVANS C.D., DE WIT H.A., FORSIUS M., HØGÅSEN T., WILANDER A., SKJELKVÅLE B.L., JEFFRIES D.S., VUORENMAA J., KELLER B., KOPÁČEK J., VESELY J., *Dissolved organic carbon trends resulting from changes in atmospheric deposition chemistry*, Nature, 2007, Vol. 450, 537–541.
- [33] MURRAY B., SAREL P., RAYMER D., CHRIS S., *An evaluation of MIEX<sup>®</sup> resin technology for potable water treatment of highly coloured raw waters throughout the Cape region of South Africa*, (<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.513.3486&rep=rep1&type=pdf>), 2005, [dostęp: 19.10.2018].
- [34] MYAT D.T., MERGEN M., ZHAO O., STEWART M.B., ORBELL J.D., GRAY S., *Characterisation of organic matter in IX and PACl treated wastewater in relation to the fouling of a hydrophobic polypropylene membrane*, Water Research, 2012, Vol. 46, No. 16, 5151–5164.

- [35] NAWROCKI J., *Nitrozoaminy – uboczne produkty dezynfekcji wody*, Ochrona Środowiska, 2007, tom 29, nr 3, 13–18.
- [36] NEALE P.A., SCHÄFER A.I., *Magnetic ion exchange: Is there potential for international development?*, Desalination, 2009, Vol. 248, No. 1–3, 160–168.
- [37] NGUYEN T.D., PHAN N.H., DO M.H., NGO K.T., *Magnetic  $Fe_2MO_4$  (M: Fe, Mn) activated carbons: fabrication, characterization, and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange*, Journal of Hazardous Materials, 2011, Vol. 185, No. 2–3, 653–661.
- [38] NGUYEN T.V., ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., KANADASMY J., MATHES P., *Removal of organic matter from effluents by magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>)*, Desalination, 2011, Vol. 276, No. 1–3, 96–102.
- [39] PALOMINO P.A., BOYER T.H., *Magnetic ion exchange (MIEX) treatment of surface water, groundwater, and landfill leachate wastewater: Effect on organic matter fluorescence*, Separation Science and Technology, 2013, Vol. 48, No. 15, 2277–2286.
- [40] PIDOU M., AVERY L., STEPHENSON T., JEFFREY P., PARSONS S.A., LIU S., MEMON F.A., JEFFERSON B., *Chemical solutions for greywater recycling*, Chemosphere, 2008, Vol. 71, No. 1, 147–155.
- [41] PRATHUMRATANA L., STHIANNOPKAO S., KIM K.W., *The relationship of climatic and hydrological parameters to surface water quality in the lower Mekong River*, Environment International, 2007, Vol. 34, No. 6, 860–866.
- [42] ROSARIO-ORTIZ F.R., SNYDER S., SUFFET I.H., *Characterization of the polarity of natural organic matter under ambient conditions by the polarity rapid assessment method (PRAM)*, Environmental Science Technology, 2007, Vol. 41, No. 14, 4895–4900.
- [43] SCHREIBER I.M., MITCH W.A., *Nitrosamine formation pathway revisited: the importance of chloramine speciation and dissolved oxygen*, Environmental Science and Technology, 2006, Vol. 40, No. 19, 6007–6014.
- [44] SGROI M., VAGLIASINDI F.G.A., SNYDER S.A., ROCCARO P., *N-Nitrosodimethylamine (NDMA) and its precursors in water and wastewater: A review on formation and removal*, Chemosphere, 2018, Vol. 191, 685–703.
- [45] SILLANPÄÄ M., NCIBI M.C., MATILAINEN A., *Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review*, Journal of Environmental Management, 2018, Vol. 208, 56–76.
- [46] SINGH S.K., TOWSEN T.G., BOYER T.H., *Evaluation of coagulation ( $FeCl_3$ ) and anion exchange (MIEX) for stabilized landfill leachate treatment and high-pressure membrane pretreatment*, Separation and Purification Technology, 2012, Vol. 96, 98–106.
- [47] SLUNJSKI M., CADEE K., TATTERSALL J., *MIEX<sup>®</sup> resin water treatment process*, [w:] *Proceedings Aquatech*, Amsterdam, 2000.
- [48] TAK S., VELLANKI B.P., *Natural organic matter as precursor to disinfection byproducts and its removal using conventional and advanced processes: state of the art review*, Journal of Water and Health, 2018, Vol. 16, No. 5, 681–703.
- [49] WORRALL F., BURT T., ADAMSON J., *Can climate change explain increases in DOC flux from upland peat catchments?*, Science of the Total Environment, 2004, Vol. 326, No. 1–3, 95–112.
- [50] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H., NGUYEN H., *A submerged membrane hybrid system coupled with magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) and flocculation in wastewater treatment*, Desalination, 2007, Vol. 216, 325–333.
- [51] ZHANG R., VIGNESWARAN S., NGO H.H., NGUYEN H., *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, 85–93.

- 
- [52] ZHANG X., LI F., ZHAO X., *Application of a magnetic resin (MIEX®) in wastewater reclamation for managed aquifer recharge*, Water, Air, and Soil Pollution, 2012, Vol. 223, No. 8, 4687–4694.
- [53] ZHANG X., ZHAO X., GAO Y., ZHANG M., *Removal of effluent dissolved organic matter of different molecular sizes by advanced treatments and soil infiltration*, Water Environment Research, 2014, Vol. 86, No. 1, 81–86.
- [54] ZHOU Q., WANG W., SHUANG C., WANG M., MA Y., LI A., *Reusable magnetic microspheres for efficient removal of atrazine in aqueous media*, Chemical Engineering Journal, 2014, Vol. 253, 190–197.
- [55] ZITKUS T., BOURKE M., MEANS E.G., *Use of a magnetic ion exchange resin to allow compliance with future EPA disinfection by-product rules in California*, [w:] Cal-Nev AWWA Fall Conference, Reno, NV, 2002.





# Parameters of anion exchange on powdered magnetic adsorbents as a control tool for natural organic matter removal from water

## Summary

Anion exchange on powdered magnetic adsorbents represents a significant technological advance in natural organic matter (NOM) removal from water, facilitated by:

- use of fine-grained adsorbent with high ion exchange rate (including NOM macroanions exchange),
- multiple adsorbent application due to magnetic separation and on-site chemical regeneration system,
- continuous process operation,
- adsorption operation at the beginning of a treatment train, which improves performance of downstream processes.

An anion exchange control method has been proposed in this study, based on the concept of a set of parameters influencing process performance in relation to steady state conditions. The applicability of the proposed solution was validated for two types of reactors: dual-stage (DS) and single-stage (also high-rate, HR) reactor. The objectives of the study included:

- definition of the key process control parameters,
- determination of the parameter applicability for process operation.

General criteria for parameter usability were defined, which led to identification of two groups of parameters, i.e. primary and secondary parameters. The primary parameters included:

- adsorbent concentration (dose) in the reactor,
- contact time between adsorbent and treated water,
- regeneration ratio (or regeneration flowrate),
- adsorbent dispersion in the reactor,
- regenerated (fresh) adsorbent concentration,
- adsorbent concentration in the recirculation stream.

Primary parameters directly influence the process, while the secondary parameters help create a complete picture of the process to deepen its understanding, identify interdependencies between the parameters and evaluate applicability of the primary parameters for achieving technological objectives. The secondary parameters were identified as follows:

- adsorbent bed volume (BV) or adsorbent bed volume treatment rate (BVTR),
- effective (or equivalent) adsorbent dose (ERD),
- adsorbent age (equivalent to solids residence time),
- indicators determined based on kinetic curve analysis (reaction rate, efficient adsorbent dose, range of process applicability, mutual “substitutability” of adsorbent dose and contact time).

The above set of parameters, together with their proven mathematical interrelations, provides a powerful tool to describe the steady-state or the steady-state range characteristic for a chosen application. In addition, it allows for transitioning between different steady-states as well as for all the necessary data determination.

A broader perspective of process application was also described in terms of:

- procedures (including adsorbent regeneration and process control),
- factors affecting process operation (objective, i.e. solution properties, their variability; subjective, i.e. reactor mixing conditions),
- methods of the process optimization.

A particular focus was put on regeneration, including various regeneration agents, regeneration procedures and methods of waste solutions disposal. A number of NOM properties affecting the anion exchange was assessed (function groups, molecular weight, charge density, specific UV absorbance), as well as solution characteristics (pH, temperature, ionic strength) and competitive anion interactions. The analysis of adsorbent mixing conditions allowed for appreciation of the importance not only of the mixing intensity aspect but also of the manner of mixing as the motion caused by mechanical, hydraulic or magnetic stimulation.

Finally, the monograph covers a description of MIEX<sup>®</sup>DOC resin, characteristics of selected powdered magnetic adsorbents that could serve as the MIEX<sup>®</sup>DOC alternative, overview of the research methods and the reactors construction, discussion about the process integration with water treatment trains and assessments of the development prospects.

**Key words:** *water treatment, resin dose, contact time, regeneration ratio, resin bed volume, equivalent resin dose, resin age, adsorption kinetics, regeneration*

## Spis treści

Wykaz skrótów .....	5
Wykaz symboli .....	9
1. Wstęp .....	13
Literatura do rozdziału 1 .....	19
2. O procesie .....	21
2.1. Geneza procesu .....	21
2.2. Pierwsze zastosowania .....	31
Literatura do rozdziału 2 .....	33
3. O parametrach procesu .....	39
4. Właściwości adsorbentu MIEX <sup>®</sup> DOC .....	51
4.1. Barwa, kształt i wielkość ziaren .....	52
4.2. Budowa i właściwości strukturalne .....	53
4.3. Właściwości magnetyczne .....	55
4.4. Pęcznienie .....	57
4.5. Zdolność jonowymienna .....	60
4.6. Selektywność i szereg wymiany .....	62
4.7. Możliwości utylizacji .....	65
Literatura do rozdziału 4 .....	67
5. Metody badań procesu .....	73
5.1. Przygotowanie żywicy .....	73
5.2. Przygotowanie wody .....	76
5.3. Naczyniowy test kinetyczny .....	77
5.4. Naczyniowy test wielokrotny .....	82
5.5. Naczyniowy test jednokrotny .....	86
5.6. Badania pilotowe .....	87
5.7. Testy złożone .....	94
5.8. Zakres analityczny .....	95
5.9. Podsumowanie .....	98
Literatura do rozdziału 5 .....	98
6. Rodzaje reaktorów .....	103
6.1. Reaktor dwustopniowy (DS) .....	103
6.2. Reaktor zespolony z osadnikiem (HR) .....	106
6.3. Reaktory fluidalne FIX i SIX .....	110
6.4. Reaktory hybrydowe .....	112
Literatura do rozdziału 6 .....	114
7. Parametry procesu .....	117
7.1. Dawka żywicy .....	119

7.2.	Czas kontaktu .....	122
7.3.	Stopień regeneracji .....	123
7.4.	Rozproszenie żywicy w reaktorze .....	129
7.5.	Koncentracje żywicy wysyczonej i zregenerowanej .....	130
7.6.	Krotność wymiany objętości żywicy .....	132
7.7.	Dawka równoważna żywicy .....	140
7.8.	Wiek żywicy .....	147
7.9.	Krzywa kinetyczna .....	151
7.9.1.	Model krzywej kinetycznej .....	151
7.9.2.	Dawka skuteczna .....	160
7.9.3.	„Zastępowalność” dawki żywicy i czasu kontaktu .....	161
7.9.4.	Zakres stosowalności .....	165
7.10.	Regeneracja .....	170
7.10.1.	Środki regenerujące .....	171
7.10.2.	Procedura regeneracji .....	176
7.10.3.	Roztwór poregeneracyjny .....	182
7.11.	Charakterystyka oczyszczanego medium .....	185
7.11.1.	Substrat procesu .....	186
7.11.2.	Wartość pH i gęstość ładunku .....	189
7.11.3.	Wielkość cząsteczki .....	193
7.11.4.	Absorbancja właściwa .....	197
7.11.5.	Siła jonowa roztworu .....	202
7.11.6.	Współwystępowanie innych anionów .....	203
7.11.7.	Temperatura .....	206
7.11.8.	Podsumowanie .....	207
7.12.	Warunki mieszania .....	208
7.12.1.	Mieszanie mechaniczne .....	208
7.12.2.	Mieszanie hydrauliczne .....	216
7.12.3.	Mieszanie magnetyczne .....	219
7.13.	Minimalne zapotrzebowanie żywicy – wstęp do modelowania procesu .....	221
7.14.	Stan ustalony procesu .....	226
	Literatura do rozdziału 7 .....	231
8.	Współdziałanie z innymi procesami .....	245
8.1.	Koagulacja .....	246
8.2.	Separacja membranowa .....	247
8.3.	Ozonowanie .....	248
8.4.	Adsorpcja .....	249
8.5.	Inne procesy .....	251
	Literatura do rozdziału 8 .....	252
9.	Adsorbenty alternatywne .....	259
9.1.	MIEX <sup>®</sup> Gold – anionit magnetyczny o rozwiniętej powierzchni zewnętrznej .....	259
9.2.	NDMP – anionit magnetyczny o zwiększonej pojemności .....	262
9.3.	Magnetyczne żywice anionowymienne o zwiększonej powierzchni właściwej” .....	263
9.4.	Magnetyczne żywice niejonowymienne .....	265
9.5.	Magnetyczne kompozyty z materiałami naturalnymi .....	267
9.6.	Magnetyczne nanomateriały .....	269
9.7.	Przyszłość adsorbentów magnetycznych .....	271
	Literatura do rozdziału 9 .....	273

---

10. Perspektywy rozwoju procesu .....	281
10.1. Proces .....	283
10.2. Integracja z układem technologicznym .....	284
10.3. Koszty .....	285
10.4. Zagrożenia .....	287
10.5. Zakres stosowania .....	288
10.6. Zakończenie .....	289
Literatura do rozdziału 10 .....	290
Streszczenie w języku angielskim .....	295



# Contents

List of abbreviations .....	5
List of symbols .....	9
1. Introduction .....	19
References for Chapter 1 .....	33
2. Background of the process.....	21
2.1. The origin of the process .....	21
2.2. Initial applications .....	31
References for Chapter 2 .....	33
3. Background of process parameters .....	39
4. MIEX <sup>®</sup> DOC resin properties .....	51
4.1. Color, shape and size of beads .....	52
4.2. Resin formation and structure .....	53
4.3. Magnetic properties .....	55
4.4. Swelling .....	57
4.5. Ion-exchange capacity .....	60
4.6. Selectivity and selectivity sequence .....	62
4.7. Waste adsorbent disposal .....	65
References for Chapter 4 .....	67
5. Research methods .....	73
5.1. Resin preparation .....	73
5.2. Water preparation .....	76
5.3. Kinetic jar test .....	77
5.4. Multiple-loading jar test .....	82
5.5. Single-loading jar test .....	86
5.6. Pilot plant test .....	87
5.7. Combined jar tests .....	94
5.8. Analytical methods .....	95
5.9. Summary .....	98
References for Chapter 5 .....	98
6. Reactor types .....	103
6.1. Dual-stage reactor (DS) .....	103
6.2. High-rate reactor (HR) .....	106
6.3. Fluidized bed reactors FIX and SIX .....	110
6.4. Hybrid reactors .....	112
References for Chapter 6 .....	114
7. Process parameters .....	117
7.1. Resin dose .....	119

---

7.2.	Contact time .....	122
7.3.	Regeneration ratio .....	123
7.4.	Dispersion of resin beads in a reactor .....	129
7.5.	Saturated and regenerated resin concentrations .....	130
7.6.	Resin bed volume .....	132
7.7.	Equivalent resin dose .....	140
7.8.	Resin age .....	147
7.9.	Kinetic curve .....	151
7.9.1.	Kinetic curve model .....	151
7.9.2.	Efficient resin dose .....	160
7.9.3.	Mutual “substitutability” of resin dose and contact time .....	161
7.9.4.	Range of process applicability .....	165
7.10.	Regeneration .....	170
7.10.1.	Regeneration agents .....	171
7.10.2.	Regeneration procedure .....	176
7.10.3.	Waste regeneration solution .....	182
7.11.	Source water properties .....	185
7.11.1.	Anion-exchange substrates .....	186
7.11.2.	PH and charge density .....	189
7.11.3.	NOM molecular size .....	193
7.11.4.	Specific ultraviolet absorbance .....	197
7.11.5.	Ionic strength .....	202
7.11.6.	Presence of competing inorganic anions .....	203
7.11.7.	Temperature .....	206
7.11.8.	Summary .....	207
7.12.	Mixing conditions .....	208
7.12.1.	Mechanical mixing .....	208
7.12.2.	Hydraulic mixing .....	216
7.12.3.	Magnetic mixing .....	219
7.13.	Minimum resin usage – introduction to process modelling .....	221
7.14.	Steady-state process conditions .....	226
	References for Chapter 7 .....	231
8.	Integration with other treatment processes .....	245
8.1.	Coagulation .....	246
8.2.	Membrane separation .....	247
8.3.	Ozonation .....	248
8.4.	Adsorption .....	249
8.5.	Other treatment processes .....	251
	References for Chapter 8 .....	252
9.	Alternative magnetic adsorbents .....	259
9.1.	MIEX <sup>®</sup> Gold – magnetic anion-exchange resin with increased external surface .....	259
9.2.	NDMP – magnetic anion-exchange resin with increased exchange capacity .....	262
9.3.	Magnetic anion-exchange resins with increased specific surface area .....	263
9.4.	Magnetic resins without ion-exchange properties .....	265
9.5.	Natural materials based magnetic composites .....	267
9.6.	Magnetic nanomaterials .....	269
9.7.	Future of magnetic adsorbents .....	271
	References for Chapter 9 .....	273



---

10. Process development prospects .....	281
10.1. Process .....	283
10.2. Integration with treatment train .....	284
10.3. Costs .....	285
10.4. Risks .....	287
10.5. Spectrum of applications .....	288
10.6. Postscript .....	289
References for Chapter 10 .....	290
Summary in English .....	295

Wykorzystanie proszkowych adsorbentów magnetycznych jest jedną z najważniejszych innowacji, które wprowadzono do technologii oczyszczania wody w ostatnich latach. Ich zastosowanie w celu usuwania naturalnych substancji organicznych z wody umożliwiło wprowadzenie ciągłości operacyjnej procesu przy wielokrotnym wykorzystaniu adsorbentu regenerowanego na miejscu, a także zapewnienie stabilnej dużej szybkości adsorpcji oraz poprawę warunków eksploatacji całego ciągu technologicznego.

W monografii zawarto kompleksową charakterystykę metody uwzględniającą: prezentację właściwości proszkowych adsorbentów magnetycznych i metod badawczych służących ocenie ich działania, zestawienie głównych typów reaktorów, omówienie współdziałania nowego procesu z innymi procesami tworzącymi ciąg technologiczne oczyszczania wody oraz ocenę perspektyw rozwoju metody. W pracy zaproponowano sposób kontroli procesu oparty na koncepcji dwóch grup parametrów (pierwotnych i wtórnych) charakteryzujących działanie omawianej metody w odniesieniu do warunków stanu ustalonego. Parametry pierwotne służą bezpośrednio oddziaływaniu na proces, a rolą parametrów wtórnych jest tworzenie obrazu procesu, który ułatwia jego rozumienie, określa współzależności między parametrami oraz wskazuje dodatkowe możliwości wykorzystania parametrów pierwotnych do osiągnięcia celów technologicznych. Opisany system parametrów procesowych razem z wiążącymi je relacjami matematycznymi umożliwia definiowanie warunków stanu ustalonego procesu oraz kontrolowane dokonywanie zmiany jednego stanu ustalonego na inny wraz z wyznaczeniem wszystkich niezbędnych ku temu danych.



Wydawnictwa Politechniki Wrocławskiej są do nabycia w księgarni  
ul. C.K. Norwida 9, 50-374 Wrocław, tel. 71 328 08 95  
Prowadzimy sprzedaż wysyłkową: [zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl](mailto:zamawianie.ksiazek@pwr.edu.pl)

ISBN 978-83-7493-081-9