Mariola Rajca[1]

WPŁYW ŻYWICY MIEX® NA EFEKTYWNOŚĆ OCZYSZCZANIA WODY W HYBRYDOWYM REAKTORZE MEMBRANOWYM

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań efektywności usuwania naturalnej materii organicznej (NOM) z wody w hybrydowym reaktorze membranowym, w którym realizowano proces wymiany jonowej i ultrafiltracji. W badaniach wykorzystano żywicę MIEX® firmy Orica Watercare oraz ultrafiltracyjny moduł kapilarny zanurzeniowy ZeeWeed 1 (ZW 1) pracujący w podciśnieniu, wykonany z polifluorku winylidenu, firmy GE Power&Water. Zastosowanie wielofunkcyjnego reaktora korzystnie wpływało na efektywność usuwania zanieczyszczeń uzyskując wodę oczyszczoną wysokiej jakości, a w odniesieniu do procesu ultrafiltracji zminimalizowano problem foulingu membrany.

Słowa kluczowe: NOM, wymiana jonowa, żywica MIEX®, ultrafiltracja, reaktor membranowy.

WSTĘP

Sezonowe wahania ładunków zanieczyszczeń w ujmowanych wodach, określone wysoką barwą, mętnością oraz dużym stężeniem rozpuszczonych substancji organicznych i nieorganicznych skłaniają technologów wody do modernizacji istniejących układów technologicznych oczyszczania wody. W technologii membranowej praktyczne jest stosowanie integracji klasycznych procesów oczyszczania z membranowymi, w tak zwany wielofunkcyjny reaktor membranowy [1].

Celem niniejszej pracy była ocena efektywności usuwania z wody naturalnych substancji organicznych w procesie wymiany jonowej MIEX®DOC i ultrafiltracji realizowanych w hybrydowym reaktorze membranowym oraz określenie wpływu żywicy MIEX® na poprawę jakości wody i pracę modułu ultrafiltracyjnego.

METODYKA BADAŃ

Przedmiot badań stanowiła naturalna woda powierzchniowa, pobrana w miesiącu maju z ujęcia SUW Kozłowa Góra położonego w województwie śląskim. Jakość wody w zbiorniku charakteryzuje się dużą zmiennością w ciągu roku kalendarzowego i kształtowana jest przez wody rzeki Brynicy, stanowiące główny jego dopływ.

[1] Politechnika Śląska w Gliwicach, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, e-mail: Mariola.Rajca@polsl.pl

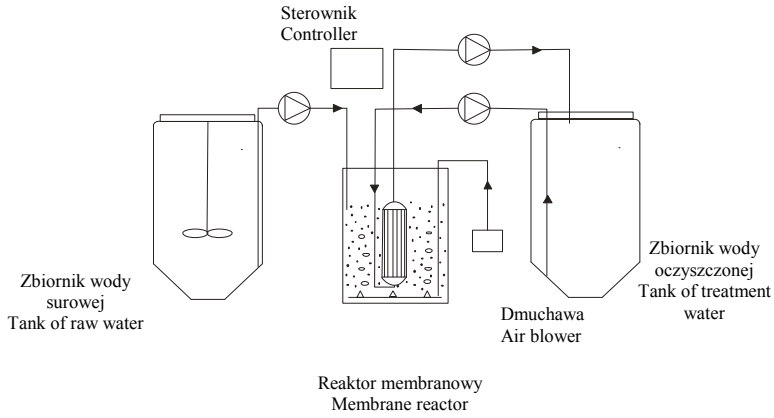
Nadmierny sezonowy rozwój glonów planktonowych, przyczynia się do zwiększenia mętności wody, w związku z czym zbiornik został określony mianem eutroficzny, co powoduje znaczne utrudnienia w uzdatnianiu wody.

Analizy wykonano w wodzie surowej i oczyszczonej, takie jak: pH, przewodnictwo, mętność, barwa, ogólny węgiel organiczny (OWO), rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), absorbancja w UV 254 nm, twardość ogólna, chlorki.

Hybrydowy reaktor membranowy (rys. 1) stanowił cylindryczny zbiornik o pojemności 20 dm^3, w którym prowadzony był proces wymiany jonowej MIEX®DOC i ultrafiltracji. Zbiornik reaktora wyposażony był w moduł membranowy, pozwalający na zatrzymanie żywicy MIEX® w reaktorze i oddzielenie jej od czystej wody oraz w dyfuzory napowietrzające, zapewniające dobre wymieszanie i utrzymanie cząstek żywicy w zawieszeniu oraz wprawienie kapilar modułu membranowego w ruch, co przeciwdziałało osadzaniu się zanieczyszczeń na ich powierzchni. W skład reaktora wchodził zbiornik wody surowej wraz z mieszadłem, pozwalającym na jej ujednolicenie oraz zbiornik wody oczyszczonej (permeatu), natomiast przepływ wody zapewniały 2 pompy, tj. zasilająca i odbierająca. Układ wyposażony był również w pompę płukania wstecznego otrzymanym permeatem, co zapobiegało powstawaniu placka filtracyjnego i pozwalało na utrzymanie wydajności membrany na stałym poziomie.

W procesie ultrafiltracji zastosowano kapilarny moduł zanurzeniowy ZeeWeed®1 (ZW1) wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF) firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna 0,046 m^2. Moduł membranowy pracował w podciśnieniu przy max. ciśnieniu transmembranowym 62 kPa.

Proces MIEX®DOC polegał na zastosowaniu w procesie wymiany jonowej anionowymiennej, makroporowatej żywicy MIEX® firmy Orica Watercare o wielkości ziaren 150 µm. Żywicę dawkowano do wody (5, 10 ml/l) w postaci zawiesiny, a regenerowano 10% roztworem NaCl.

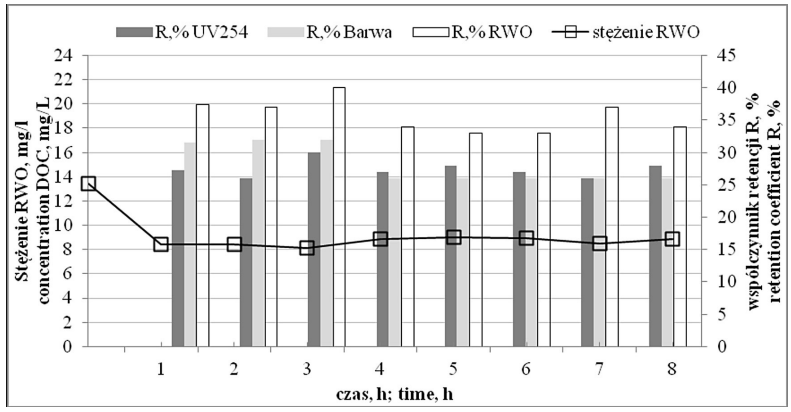


Rys. 1. Schemat hybrydowego reaktora membranowego
Fig. 1. Scheme of hybrid membrane reactor

Oczyszczanie wody realizowane było w jednostkowym procesie ultrafiltracji, systemie sekwencyjnym i ciągłym prowadzonych w układzie przepływowym, polegającym na stałym odbiorze wody uzdatnionej przy równoczesnym dopływie do reaktora wody surowej (stały poziom wody w reaktorze). System sekwencyjny polegał na naprzemiennym prowadzeniu procesu MIEX®DOC (30 minut) i ultrafiltracji (120 minut), natomiast system ciągły (in-line) na równoczesnym prowadzeniu tych procesów, tj. procesowi ultrafiltracji poddawano wodę surową zmieszaną z żywicą MIEX®.

WYNIKI BADAŃ

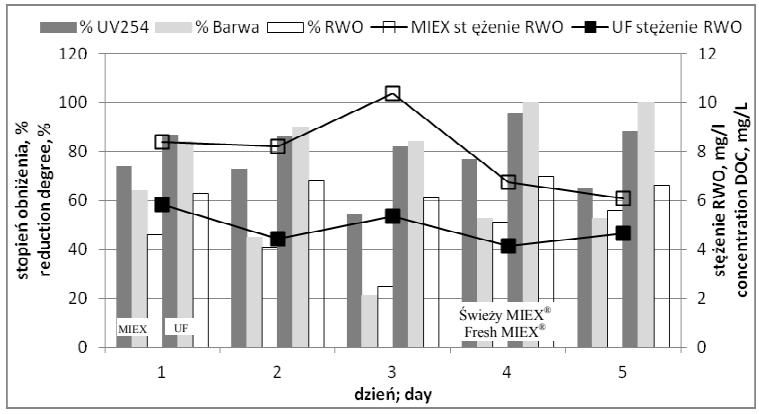
Oczyszczanie wody powierzchniowej prowadzono w reaktorze membranowym w procesie jednostkowym ultrafiltracji. Uzyskane wyniki badań przedstawione na rysunku 2 wskazują na to, iż efektywność oczyszczania wody o znacznym stężeniu rozpuszczonego węgla organicznego (ok. 15 mg/l) i dużej mętności (ok. 20 NTU) w samodzielnym procesie ultrafiltracji jest niewielka wahająca się w przedziale 25–40% dla mierzonych wskaźników. Eksploatacja modułu membranowego w ciągu 8 godzin pracy była w miarę stabilna z niewielkim spadkiem współczynników retencji zanieczyszczeń po 4 godzinach filtracji (rys. 2) i małą intensywnością blokowania porów i powierzchni kapilar, J/J_0 ok. 0,96 (rys. 6).



Rys. 2. Zmiany stężenia RWO i współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie jednostkowej ultrafiltracji
Fig. 2. Variations in the concentration of DOC and retention coefficients impurities to time in the ultrafiltration unit process

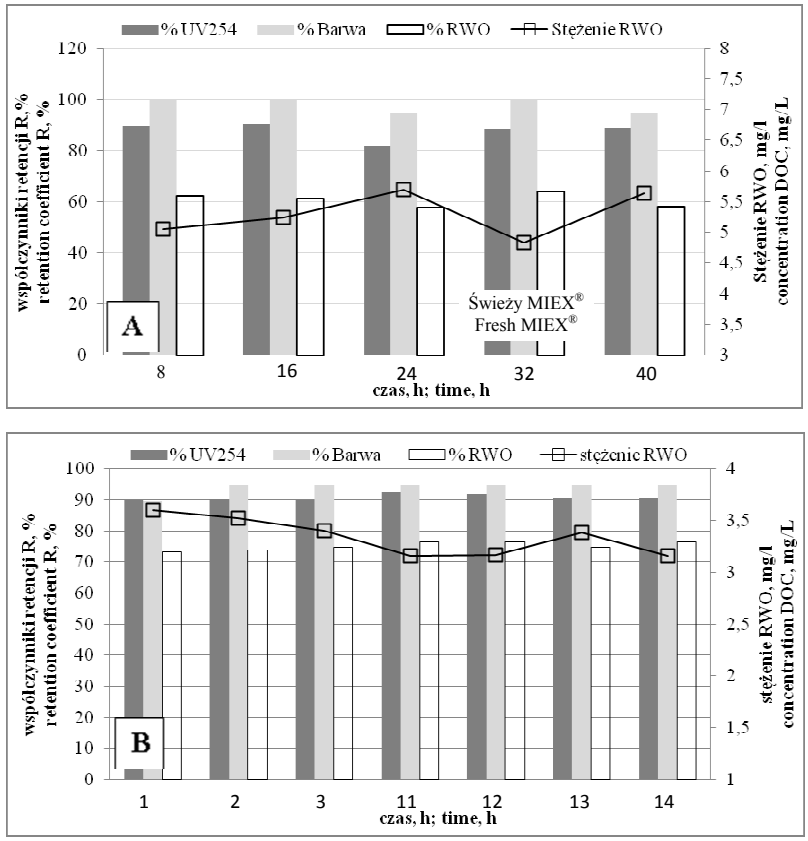
W związku z tym, iż proces jednostkowy ultrafiltracji był mało efektywny w oczyszczaniu badanej wody do reaktora membranowego włączono proces wymiany jonowej na żywicy MIEX® poprzedzający proces ultrafiltracji. Praca reaktora membranowego realizowana była w systemie sekwencyjnym (30 min. MIEX/120 min. UF) i ciągłym (in-line).

Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań oczyszczania wody uzyskane podczas pracy reaktora w systemie sekwencyjnym. Proces prowadzono 5 dni, w tym proces MIEX®DOC trwał 20 godzin natomiast ultrafiltracja 80 godzin (20 godzin trwało napełnianie reaktora surową wodą do wyznaczonego stałego poziomu). Zaobserwowano bardzo stabilną i efektywną pracę modułu membranowego podczas prowadzonego cyklu oczyszczania wody. Stopnie obniżenia stężenia rozpuszczonego węgla organicznego mieściły się w granicach 60–70%, a obniżenie barwy i absorbancji UV254 w zakresie 80–100%. W przypadku procesu MIEX®DOC stwierdzono pogorszenie efektywności oczyszczania wody w 3 dniu prowadzenia badań (stopnie obniżenia mierzonych parametrów spadły z ok. 50–70% do ok. 20–50%), co świadczyło o wyczerpywaniu się miejsc aktywnych na żywicy MIEX®. W związku z tym do reaktora wprowadzono połowę dawki wyjściowej świeżej żywicy w miejsce zużytej, co skutkowało poprawieniem efektywności procesu wymiany jonowej i zintegrowanym z nim procesem ultrafiltracji.



Rys. 3. Zmiany stężenia RWO i stopni obniżenia wskaźników od czasu podczas oczyszczania wody w reaktorze membranowym w systemie sekwencyjnym (dawka MIEX 5 ml/l)
Fig. 3. Variations in the concentration of DOC and reduction degrees of indicators to time during water treatment in the membrane reaction in sequential system (dose MIEX 5 ml/L)

Praca reaktora membranowego realizowana była również w systemie ciągłym, a wyniki badań przedstawiono na rysunku 4. Efektywność oczyszczania wody była porównywalna do systemu sekwencyjnego (rys. 4A). Po 24 godzinach również zaobserwowano nieznaczny spadek efektywności, w związku z czym analogicznie dodano świeżej żywicy w miejsce zużytej, co poprawiło stopień usunięcia zanieczyszczeń z wody. Stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie oczyszczonej wynosiło w granicach 4,5 do 5,5 mg/l, natomiast wartość normowa dla ogólnego węgla organicznego (OWO) według Rozporządzenia Ministra [13] wynosi 5 mg/l. Z tego względu w celu osiągnięcia wyższych współczynników retencji zanieczyszczeń zastosowano wyższą dawkę żywicy MIEX® wynoszącą 10 ml/l. Wyniki badań (rysunek



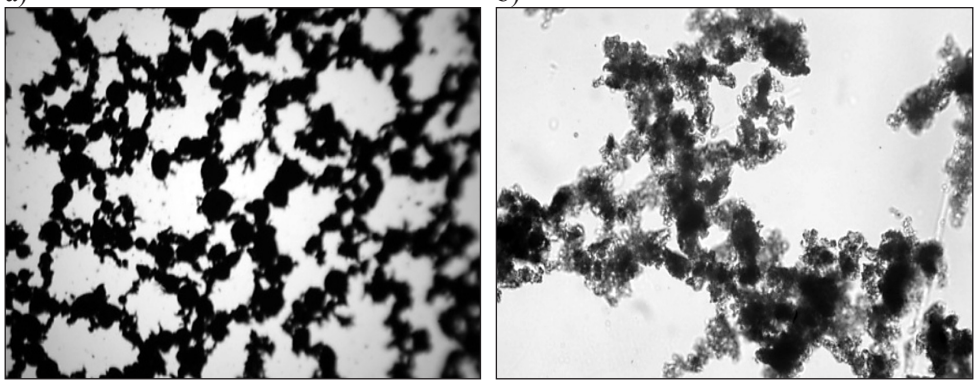
Rys. 4. Zmiany stężenia RWO i stopni obniżenia wskaźników od czasu podczas oczyszczania wody w reaktorze membranowym w systemie ciągłym,
(dawka MIEX A – 5 ml/l, B – 10 ml/l)

Fig. 4. Variations in the concentration of DOC and reduction of indicators to time during water treatment in the membrane reaction in continuous system
(dose MIEX A – 5 ml/L, B – 10 ml/L)

4B) potwierdzają założony cel, ponieważ uzyskano wyższe współczynniki retencji dla rozpuszczonego węgla organicznego o ok. 15%, co pozwoliło uzyskać stężenie RWO na poziomie ok. 3,3 mg/l.

Na rysunku 5 przedstawiono obraz mikroskopowy świeżych ziaren żywicy MIEX® oraz ziaren po procesie wymiany jonowej. W tabeli 1 porównano wyniki badań oczyszczania wody powierzchniowej (ze zbiornika w Kozłowej Górze) w hybrydowym reaktorze membranowym dla procesu jednostkowego ultrafiltracji oraz hybrydowego procesu MIEX®DOC – UF prowadzonych w systemie sekwencyjnym i ciągłym. Stwierdzono wysoką efektywność oczyszczania wody w procesie MIEX®DOC – UF z dawką żywicy 10 ml/l. Zastosowana dwustopniowa metoda oczyszczania wody w reaktorze membranowym, pozwoliła uzyskać parametry spełniające wymagania wody przeznaczonej do picia.

a) b)

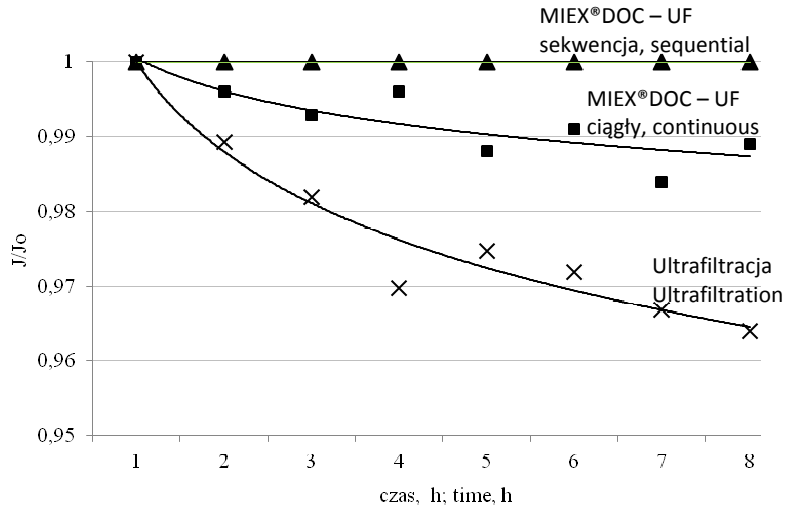


Rys. 5. Żywica MIEX® (powiększenie x20), A – świeża, B – po procesie wymiany jonowej
Fig. 5. MIEX® resin (enlarge x20), A – fresh, B – after the ion exchange

Tabela 1. Porównanie średnich wartości parametrów w wodzie oczyszczonej
Table 1. The comparison of average the parameter values in the treatment water

Parametr Parameter	Woda surowa Raw water	Proces UF UF Process	Układ sekwencyjny Sequential system		Układ ciągły Continuous system		Dop. Stęż.wg Rozp. Min. [13] Per. Con. acc. to Reg. [13]
			MIEX®DOC 5 ml/l	UF	MIEX 5 ml/l	MIEX 10 ml/l	
RWO*, mg/l DOC, mg/L	13,41	8,87	6,09	4,67	5,24	3,38	5,0
OWO, mg/l TOC, mg/L	16,00	-	-	-	-	-	
UV254*, 1/m	22,7	17,1	7,9	2,7	2,5	1,9	-
SUVA**, $m^3/gC \cdot m$	1,69	1,92	1,29	0,58	0,44	0,56	-
Barwa*, mg Pt/l Colour, mg Pt/L	22	14	9	0	3	1	15
Temperatura, ^0C Temperature, ^0C	22	21	21	20	21	21	-
Odczyn, pH	7,91	7,92	7,94	7,94	8,41	8,39	6,5-9,5
Przewodność, µS/cm Conductivity, µS/cm	322	322	344	340	356	375	2500
Mętność, NTU Turbitity, NTU	20,4	1,4	1,5	0,09	0,07	0,05	1
twardość og., $mgCaCO_3/l$ Hardness tot.,$mgCaCO_3/L$	174	171	188	180	173	175	60-500
Chlorki, mg/l Chlorides, mg/L	7,09	7,09	39,0	39,0	40,7	55,8	250

RWO – rozpuszczony węgiel organiczny
OWO – ogólny węgiel organiczny
* próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 µm
** absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV_{254}/RWO



Rys. 6. Zmiany właściwości transportowych membrany (dawka żywicy 5 ml/l)
Fig. 6. Variations in the transport properties of the membrane (resin dose 5 ml/L)

DYSKUSJA

Wyniki badań potwierdzają doniesienia wielu autorów, że klasyczne procesy jednostkowe połączone z procesami membranowymi poprawiają efektywność pracy membran jak i jakość oczyszczonej wody czy ścieków. Różne konfiguracje układów zintegrowanych/hybrydowych były/są badane, a do najbardziej powszechnych należą takie jak adsorpcja na węglu aktywnym i koagulacja [6, 8, 9], zaś do innowacyjnych wymiana jonowa na żywicy MIEX® [5-8, 11, 12] oraz fotoutlenianie [4, 10] jako wstępne procesy przed filtracją membranową.

Praktycznym rozwiązaniem jest hybrydowy reaktor membranowy, co udowodniono w przedstawionych badaniach. Wielu autorów w swoich pracach wskazuje na zalety hybrydowych reaktorów membranowych, uzyskując pomyślne wyniki oczyszczania wody i ścieków [2, 3]. W niniejszej pracy również uzykano zadowalające wyniki badań oczyszczania wody, pomimo złej jakości wody powierzchniowej (wysokie stężenie OWO, wysoka mętność). Zastosowanie hybrydowego reaktora membranowego, w którym równocześnie prowadzono innowacyjny proces wymiany jonowej MIEX®DOC i ultrafiltracji, pozwoliło uzyskać wodę zdatną do picia. W takim urządzeniu umieszczona kapilarna membrana zanurzeniowa zatrzymuje cząstki żywicy oddzielając je od czystej wody i dodatkowo ją doczyszcza. Membrana zapewnia stabilną jakość oczyszczanej wody, pomimo pogorszenia efektywności procesu wymiany jonowej (rys. 2). Dodatkowo w warunkach gwałtownego pogorszenia jakości wody surowej (np. w czasie powodzi) w łatwy sposób można podnieść dawkę żywicy MIEX®, w celu utrzymania jakości wody oczyszczonej na stałym, wysokim poziomie, a co za

tym idzie również poprawi pracę membrany. Istotną zaletą hybrydowych reaktorów membranowych jest zajmowanie mniejszej powierzchni w porównaniu z klasycznymi urządzeniami na stacji uzdatniania wody, co jest szczególnie ważne w przypadku małych zakładów produkcji wody do picia.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. Kapilarny moduł zanurzeniowy z polifluorku winylidenu nie spełnił należytej funkcji (zbyt wysokie stężenie RWO, tab. 1) w oczyszczaniu wody powierzchniowej o niskiej jakości.
2. Żywica MIEX® dodana do reaktora membranowego poprawiła jakość oczyszczanej wody, zaś w przypadku niskiej jakości wody surowej w łatwy sposób można sterować wielkością dawki żywicy. Membrana pozwoliła w 100% zatrzymać cząstki żywicy w reaktorze, oddzielając je od czystej wody.
3. Szczególną cechą żywicy MIEX® jest jej szybka aglomeracja, dzięki wbudowanym składnikom magnetycznym, co sprzyja łatwemu odprowadzeniu jej z reaktora do regeneracji.
4. Hybrydowe reaktory membranowe, ze względu na zajmowanie małych powierzchni, mogą być szczególnie przydatne w małych stacjach uzdatniania wody.

Podziękowania
Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2010-2013 jako projekt badawczy nr N N523 61 5839

LITERATURA

1. Adamski W. K., Majewska-Nowak 2010. Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. Ochrona Środowiska, 32, 1: 3-8.
2. Bani-Melhelm K., Elektorowicz M. 2011. Performance of the Submerged Membrane elektro-Bioreactor (SMEBR) with iron electrodes for WWT and fouling reduction. Journal Membrane Science, 379, 1-2: 434-439.
3. Bodzk M., Konieczny K. 2011. Application and membrane techniques in the removal of inorganic impurities from water environment – state of art. Inżynieria Ekologiczna, 26: 18-36.
4. Chong M. N., Jin B., Chow CH. W. K., Saint Ch. 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Research, 44: 2997-3027.
5. Drikas M., Dixon Mike., Morran J. 2011. Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal. Water Research, 45: 1539-1548.
6. Huang H. K., Schwab J., Jacangelo G. 2009. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. Environmental Science&Technology, 43, 9: 3011-3019.
7. Jung C. W., Son H. J. 2009. Evaluation of membrane fouling mechanism in various membrane pretreatment processes. Desalination and Water Treatment, 2: 195-202.

8. Kabsch-Korbutowicz M., Majewska-Nowak K. 2010. Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody. Ochrona Środowiska, 32, 3: 27-32.
9. Matilainen A., Vepsalainen M., Sillanpaa M. 2010. Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. Advances in Colloid and Interface Science, 159: 189-197.
10. Nakata K., Fujishima A. 2012. TiO_2 photocatalysis: Design and application. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 13: 169-189.
11. Rajca M. 2012. The influence of selected factors on the removal of anionic contaminants from water by means of ion exchange MIEX®DOC process. Archives of Environmental Protection, 38, 1: 115-121.
12. Rajca M. 2012. Układ hybrydowy: wymiana jonowa, adsorpcja i ultrafiltracja w oczyszczaniu wód. Technologia wody, 5, 19: 18-22.
13. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, Dz. U. z 2007 r. Nr 123, poz. 858 i zmieniające rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi z dnia 20 kwietnia 2010 r.

THE INFLUENCE OF MIEX® RESIN FOR WATER TREATMENT EFFICIENCYIN A HYBRID MEMBRANE REACTOR

Abstract

The paper presents the results of studies related to the effectiveness of removal of natural organic matter (NOM) from water using hybrid membrane reactor in which ion exchange and ultrafiltration processes were performed. MIEX® resin by Orica Watercare and immersed ultrafiltration polyvinylidene fluoride capillary module ZeeWeed 1 (ZW 1) by GE Power&Water operated at negative pressure were used. The application of multifunctional reactor had a positive effect on the removal of contaminants and enabled the production of high quality water. Additionally, in refer to single stage ultrafiltration it minimalized the occurrence of membrane fouling.

Keywords: NOM, ion exchange, MIEX® resin, ultrafiltration, membrane reactor.