

Mariola Rajca

## Usuwanie zanieczyszczeń z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC połączonym z ultrafiltracją w reaktorze membranowym z zanurzonym modułem kapilarnym

W technologii oczyszczania wody najczęściej wykorzystywanymi procesami są koagulacja, filtracja, adsorpcja, wymiana jonowa oraz utlenianie. Jednakże priorytetem jest opracowanie technologii konkurencyjnej do metod stosowanych obecnie. Przykładem nowoczesnych rozwiązań technologicznych są reaktory membranowe, przy czym na szczególną uwagę zasługują reaktory z zanurzonym modułem kapilarnym, który jest jego integralną częścią. Podstawową zaletą takiego rozwiązania jest możliwość usuwania zanieczyszczeń o różnych frakcjach (zawieszone, koloidalne, rozpuszczone), zmniejszenie kosztów eksploatacyjnych ze względu na prostotę i mniejsze zużycie energii, a także przeciwdziałanie problemom związanym ze zjawiskiem blokowania membran (fouling) [1]. Mniejsza powierzchnia zajmowania przez te instalacje, w porównaniu do klasycznych urządzeń stosowanych w stacjach oczyszczania wody, to kolejna zaleta świadcząca o ich konkurencyjności. Usuwanie różnych frakcji zanieczyszczeń z wody w reaktorze membranowym wynika z możliwości zastosowania w nim niezależnych procesów jednostkowych, działających według zróżnicowanych mechanizmów w jednym procesie hybrydowym. Do najbardziej skutecznych procesów mogących współpracować z niskociśnieniowymi układami membranowymi (mikro- i ultrafiltracją), zwłaszcza w przypadku usuwania naturalnych substancji organicznych, należą koagulacja, adsorpcja na węglu aktywnym, wymiana jonowa oraz chemiczne utlenianie [1]. Szczególne zainteresowanie wzbudza obecnie zastosowanie wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX<sup>®</sup>, którą w łatwy sposób można utrzymywać w stanie zawieszenia w reaktorze membranowym i równocześnie prowadzić wymianę jonową i mikro- lub ultrafiltrację. Membrana w tym przypadku zatrzymuje cząstki żywicy w reaktorze i doczyszczają wodę [2–4]. Autorzy pracy [5] zaproponowali połączenie adsorpcji na granulowanym węglu aktywnym z wymianą jonową na żywicę MIEX<sup>®</sup>, natomiast w pracy [6] uwagę skupiono na połączeniu procesu MIEX<sup>®</sup>DOC z nanofiltracją.

Celem omówionych badań było określenie możliwości usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych z roztworu modelowego i wody powierzchniowej w reaktorze membranowym z zanurzonym modułem kapilarnym, w którym prowadzono równocześnie procesy wymiany jonowej MIEX<sup>®</sup>DOC i ultrafiltracji.

### Materiały i metody badawcze

Badaniom poddano roztwór modelowy oraz wodę powierzchniową, których skład podano w tabeli 1. Roztwór modelowy zawierał kwasy fulwowe (KF) i humusowe (KH) oraz aniony Br<sup>-</sup>, F<sup>-</sup> i NO<sub>3</sub><sup>-</sup> rozpuszczone w wodzie zdejonizowanej. Kwasy humusowe pochodziły z firmy Sigma-Aldrich (Niemcy), kwasy fulwowe z firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. (Chiny), natomiast sole KBr, NaF i MgNO<sub>3</sub> z firmy POCh (Polska). Woda powierzchniowa została pobrana w maju 2012 r. z ujęcia wodociągowego w Kozłowej Górze.

Tabela 1. Charakterystyka badanych wód  
Table 1. Treated water characteristics

Wskaźnik, jednostka	Roztwór modelowy	Woda powierzchniowa
RWO, gC/m <sup>3</sup>	9,19**	13,41**
OWO, gC/m <sup>3</sup>	11,23	15,98
Absorbancja w UV <sub>254nm</sub> <sup>1m</sup>	51,4**	22,7**
SUVA*, m <sup>3</sup> /gC-m	5,59	1,69
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	61**	22**
Temperatura, °C	21	22
pH	7,01	7,91
Przewodność wł., μS/cm	228	322
Mętność, NTU	2,55	20,4
Twardość og., gCaCO <sub>3</sub> /m <sup>3</sup>	–	174
Bromki, gBr/m <sup>3</sup>	0,91	–
Fluorki, gF/m <sup>3</sup>	9,50	–
Azotany, gNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /m <sup>3</sup>	91,8	6,90
Siarczany, gSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /m <sup>3</sup>	–	37,1

\*absorbancja właściwa w nadfiolecie ([UV]/[RWO])

\*\*próbki przefiltrowane (0,45 μm)

Reaktor membranowy stanowił cylindryczny zbiornik (PVC) o pojemności 20 dm<sup>3</sup>, w którym prowadzony był proces wymiany jonowej MIEX<sup>®</sup>DOC i ultrafiltracji. W zbiorniku reaktora umieszczony był kapilarny moduł membranowy ZeeWeed<sup>®</sup>1 (ZW1) wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF) firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna membran 0,046 m<sup>2</sup>. Moduł membranowy pracował w warunkach podciśnienia

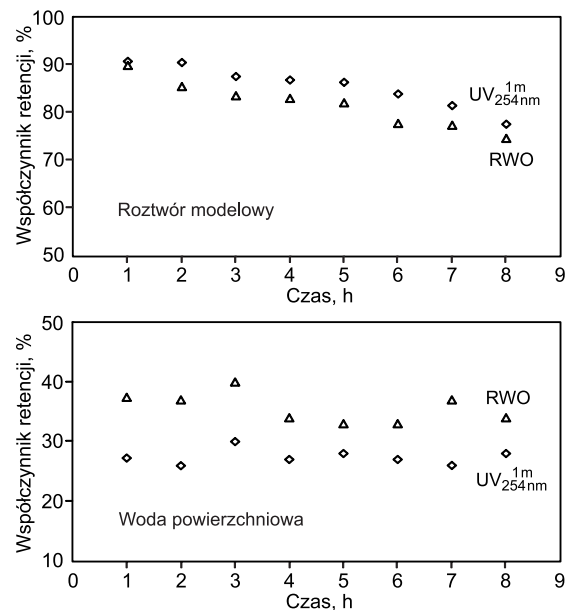
przy maksymalnym ciśnieniu transmbranowym równym 62 kPa. Do reaktora wprowadzono również anionowymienną makroporową żywicę MIEX<sup>®</sup> firmy Orica Watercare o wielkości ziaren 150  $\mu\text{m}$ , którą w postaci suspensji dawkowano do oczyszczanej wody w ilości 5  $\text{cm}^3/\text{dm}^3$ . W reaktorze znajdował się układ napowietrzający składający się z dyfuzorów, którego zadaniem było mieszanie zawartości reaktora, co pozwalało na utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym. Celem napowietrzania było również wprawianie w ruch kapilar, aby nie dopuścić do osadzania się zanieczyszczeń na powierzchni membran. Regenerację żywicy prowadzono roztworem NaCl (10%). Szczegółowy opis metody badań oraz schemat reaktora membranowego przedstawiono w pracy [4]. Układ wyposażony był również w pompę do płukania wstecznego, które odbywało się co 30 min przez 60 s i polegało na odwróceniu kierunku przepływu permeatu. Okresowe włączanie permeatu w światło membran kapilarnych pozwoliło na utrzymanie stałej wydajności modułu membranowego.

Oczyszczanie wody polegało na cyklicznym naprężeniowym prowadzeniu procesu MIEX<sup>®</sup>DOC (30 min) i ultrafiltracji (120 min) w układzie przepływowym, ze stałym odbiorem wody oczyszczonej i stałym dopływem wody do reaktora (objętość wody w reaktorze wynosiła 17  $\text{dm}^3$ ). Podczas procesu MIEX<sup>®</sup>DOC żywica była mieszana z wodą przez 30 min (napowietrzanie), po czym wyłączano układ napowietrzający, w wyniku czego żywica błyskawicznie sedymentowała na dno zbiornika i następnie automatycznie włączał się proces ultrafiltracji trwający 120 min. W próbkach wody dopływającej do reaktora i wody oczyszczonej oznaczono wartości następujących wskaźników: rozpuszczony węgiel organiczny (RWO) (analyzer HiPerTOC, Thermo Elektron Corporation), absorbancja w nadfiolecie ( $UV_{254}$ ) (spektrofotometr UV/VIS CE 1021, Cecil Instruments), barwa (fotometr NOVA 400, Merck), a także określono zawartość anionów  $F^-$ ,  $Br^-$  i  $NO_3^-$  (chromatograf jonowy DX-120, Dionex). Analizę rozkładu mas cząsteczkowych naturalnych substancji organicznych wykonano metodą wysokosprawnej chromatografii wykluczenia (HP-SEC) (chromatograf ICS-2500 z detektorem UV/VIS AD 25, Dionex).

## Wyniki badań

### Usuwanie naturalnych substancji organicznych

W pierwszej kolejności oczyszczanie wody w reaktorze z zanurzonym kapilarnym modułem ultrafiltracyjnym przeprowadzono stosując jedynie proces ultrafiltracji. Stwierdzono, że skuteczność usuwania naturalnych zanieczyszczeń organicznych i wydajność modułu membranowego zależała od jakości wody dopływającej do układu badawczego. Zmiany jakości permeatu uzyskanego w tym procesie przedstawiono na rysunku 1. Roztwór modelowy zawierający duże ilości humusowych związków organicznych o charakterze hydrofobowym ( $SUVA \approx 5,5 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ) był skutecznie oczyszczany w procesie ultrafiltracji w pierwszej godzinie procesu (usuwanie RWO i zmniejszenie wartości  $UV_{254\text{nm}}^{1\text{m}}$  wynosiło ok. 90%), jednak z każdą następną godziną filtracji skuteczność usuwania związków organicznych zmniejszała się (do ok. 75% w 8. godz. filtracji). W przypadku wody powierzchniowej, która zawierała przede wszystkim związki organiczne o charakterze hydrofilowym ( $SUVA \approx 1,8 \text{ m}^3/\text{gC}\cdot\text{m}$ ), skuteczność oczyszczania była niewielka i wyrażała się 38% usunięciem

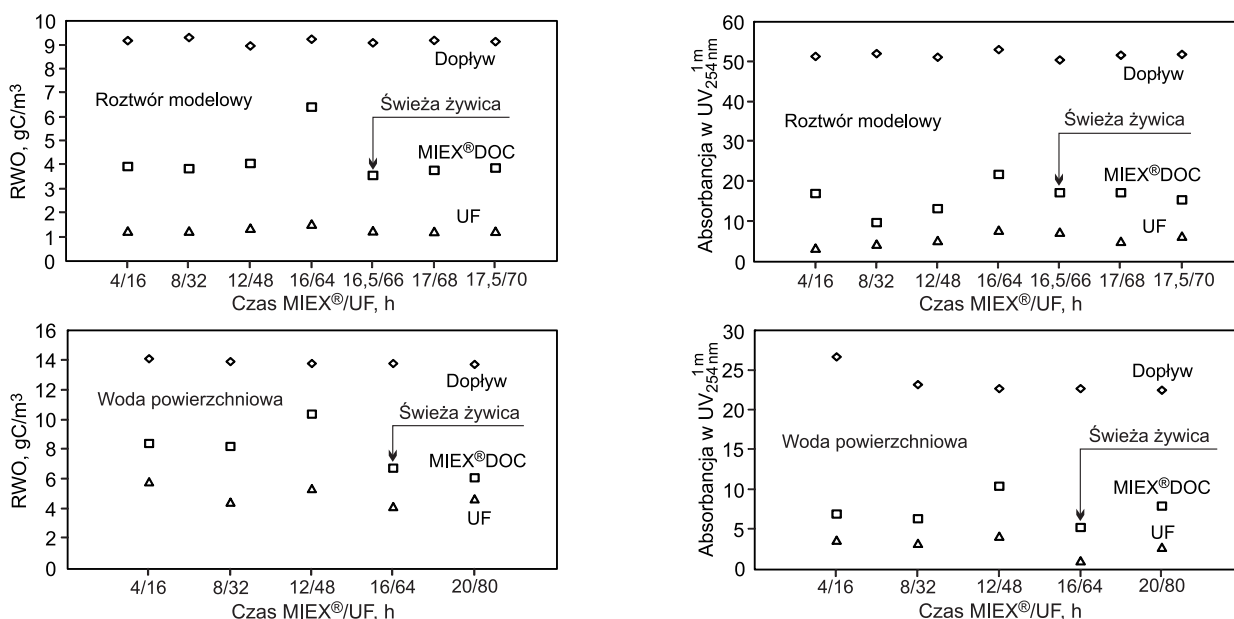


Rys. 1. Przebieg oczyszczania wody w reaktorze membranowym – ultrafiltracja  
Fig. 1. Water treatment efficacy in membrane reactor – ultrafiltration

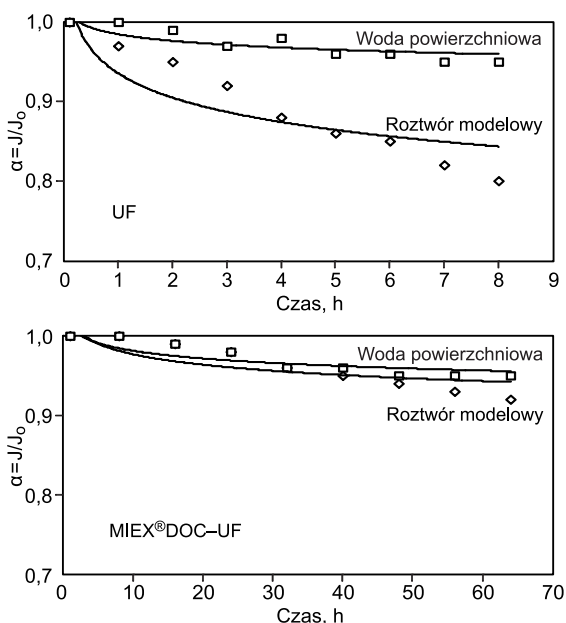
RWO w pierwszej godzinie filtracji oraz 33% w 8. godzinie prowadzenia procesu. Zmniejszenie wartości absorbancji w nadfiolecie było na stałym poziomie podczas 8-godz. filtracji, podczas której współczynnik retencji wyniósł 28%. W procesie ultrafiltracji określono również wartość współczynnika intensywności zjawiska blokowania membran  $\alpha = J/J_0$  ( $J$  – strumień objętości permeatu,  $J_0$  – strumień objętości wody zdejonizowanej), która w przypadku roztworu modelowego wynosiła 0,80 i wskazywała na zmniejszenie wydajności membrany, natomiast w przypadku wody powierzchniowej była znacznie większa (ok. 0,95), co wskazywało na występowanie zanieczyszczeń o małych rozmiarach, które penetrowały przez pory membrany do permeatu.

Aby zapobiec niekorzystnemu zjawisku blokowania membran, zwłaszcza podczas oczyszczania wody zawierającej humusowe substancje organiczne, należy łączyć procesy membranowe z klasycznymi metodami oczyszczania [1, 3, 4, 6]. W tym celu do reaktora membranowego włączono proces wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX<sup>®</sup>, poprzedzający proces ultrafiltracji. W takim układzie oczyszczania wody uzyskano wysoką skuteczność usuwania badanych zanieczyszczeń (rys. 2) oraz stałą wydajność modułu membranowego (rys. 3 –  $\alpha = 0,92$  w przypadku roztworu modelowego i  $\alpha = 0,95$  w przypadku wody powierzchniowej) przez wiele godzin pracy reaktora.

Analiza uzyskanych wyników wskazuje na skuteczną i ustabilizowaną pracę reaktora membranowego przez kilkadziesiąt godzin prowadzenia badań. Uzyskano znaczne usunięcie związków organicznych z badanych wód w układzie łączącym proces MIEX<sup>®</sup>DOC z ultrafiltracją. Zmniejszenie zawartości RWO oraz absorbancji w nadfiolecie w przypadku oczyszczania roztworu modelowego wynosiło średnio 90%. Podczas oczyszczania wody powierzchniowej uzyskano nieco mniejszą skuteczność usuwania RWO (ok. 70%), natomiast zmniejszenie wartości absorbancji w nadfiolecie wynosiło również średnio 90%. Po około 16 godz. oczyszczania obu badanych wód zaobserwowano pogorszenie skuteczności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC (skuteczność usuwania RWO z roztworu modelowego zmniejszyła się



Rys. 2. Przebieg oczyszczania wody w reaktorze membranowym (MIEX<sup>®</sup> (5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)-UF)  
 Fig. 2. Water treatment efficacy in membrane reactor (MIEX<sup>®</sup> (5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)-UF)

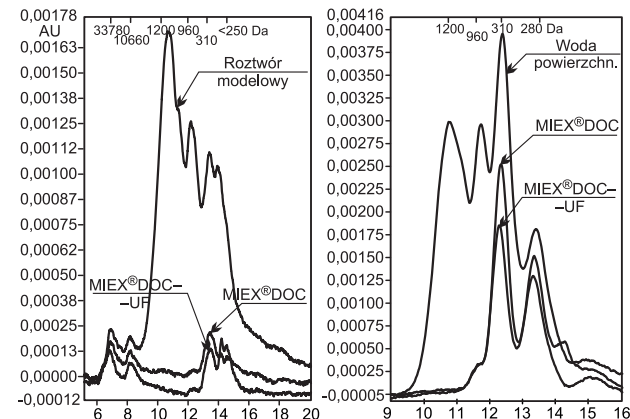


Rys. 3. Przebieg zjawiska blokowania membran ultrafiltracyjnych w reaktorze membranowym  
 Fig. 3. Mechanism of ultrafiltration membrane fouling in membrane reactor

z ok. 60% do ok. 30%, a z wody powierzchniowej z ok. 45% do ok. 25%), co świadczyło o częściowym wyczerpaniu się miejsc aktywnych żywicy MIEX<sup>®</sup>. W związku z tym do reaktora wprowadzono połowę dawki świeżej żywicy (w miejsce zużytej), co skutkowało poprawą sprawności procesu wymiany jonowej. Pogorszenie skuteczności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC nie wpłynęło istotnie na pracę ultrafiltracyjnego modułu membranowego. Zastosowanie takiej konfiguracji procesów zintegrowanych w jednym reaktorze zapewniło stałą jakość wody oczyszczonej, ponieważ zmniejszenie sprawności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC było niwelowane przez proces ultrafiltracji, przy czym zużyta żywica przeznaczona do regeneracji była wymieniana na świeżą, bez potrzeby przerywania pracy reaktora membranowego.

**Analiza HP-SEC związków organicznych**

Analiza chromatogramów wykluczania (rys. 4) charakteryzujących naturalne substancje organiczne wykazała, że badane wody różniły się rozkładem mas cząsteczkowych występujących w nich związków organicznych. W roztworze modelowym (zawierającym KF i KH) występowały niewielkie ilości związków organicznych o masie cząsteczkowej powyżej 10 tys. Da, natomiast największy udział miały związki o masie w zakresie 360÷4390 Da i nieco mniejszy o masie poniżej 360 Da. Inaczej natomiast kształtował się rozkład związków organicznych w wodzie powierzchniowej, w której występowały tylko związki o średniej i małej masie cząsteczkowej z przedziału 360÷4390 Da i poniżej. Zarejestrowano znaczne zmniejszenie wysokości pików w przypadku wody oczyszczonej w procesach MIEX<sup>®</sup>DOC i MIEX<sup>®</sup>DOC-UF, co świadczyło o dużej skuteczności usuwania tych związków w badanych procesach prowadzonych w reaktorze membranowym. W 100% usunięte zostały związki organiczne o masie cząsteczkowej z zakresu 760÷4390 Da, natomiast w mniejszym stopniu związki o masie poniżej 760 Da. Wskazuje to na fakt, że żywica MIEX<sup>®</sup> ma zdolność do preferencyjnej wymiany

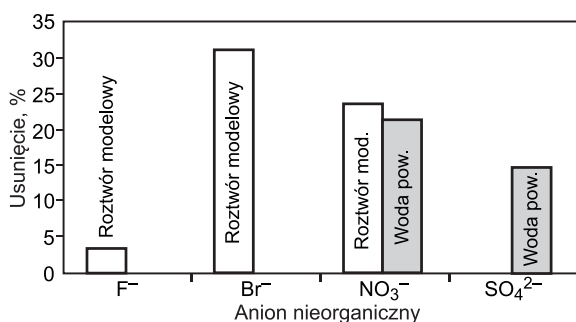


Rys. 4. Chromatogramy (SEC) obrazujące rozkład mas cząsteczkowych związków organicznych w wodzie  
 Fig. 4. Chromatograms (SEC) showing molecular weight distributions of organic compounds in the water

związków organicznych o średniej i małej masie cząsteczkowej. W przypadku wody powierzchniowej zaobserwowano skuteczne usunięcie związków o masie powyżej 310 Da, a nieznaczne usunięcie związków o małej poniżej 960 Da. Związki organiczne o masie cząsteczkowej powyżej 10 tys. Da zostały skutecznie usunięte w zintegrowanym układzie MIEX<sup>®</sup>DOC-UF.

### Usuwanie związków nieorganicznych

Anionowymienna żywica MIEX<sup>®</sup> może również wymieniać aniony nieorganiczne występujące w wodach naturalnych na aktywne jony chlorkowe, np. w ten sposób można usunąć z wody bromki, bromiany, arseniany, fluorki, siarczki, siarczany, azotany [7]. Mając to na uwadze przeprowadzono analizę skuteczności usuwania wybranych anionów nieorganicznych, co przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Skuteczność usuwania anionów nieorganicznych w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC (5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>)

Fig. 5. Efficacy of inorganic anion removal in MIEX<sup>®</sup>DOC (5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) process

Zaobserwowano największą selektywność żywicy MIEX<sup>®</sup> w stosunku do anionów bromkowego i azotanowego, a najmniejszą do anionu fluorkowego. Stopień usunięcia anionów (najlepiej były usuwane bromki) nie był jednak zbyt wysoki, co świadczyło o występowaniu konkurencyjności między anionowymi formami związków organicznych i nieorganicznych występujących w badanych wodach [8]. W tym przypadku skuteczniej były usuwane rozpuszczone związki organiczne (rys. 2), a następnie aniony bromkowe. Ponieważ obecność jonów bromkowych w wodzie poddawanej ozonowaniu może prowadzić do powstania niebezpiecznych dla zdrowia człowieka bromianów, więc zasadne jest włączenie do układu technologicznego oczyszczania wody procesu MIEX<sup>®</sup>DOC, w którym usuwane są prekursorzy tworzenia się szkodliwych produktów ubocznych utleniania. Zastosowanie ultrafiltracji po procesie MIEX<sup>®</sup>DOC nie poprawiło skuteczności usuwania anionów nieorganicznych, co wynikało z ich małej masy cząsteczkowej.

### Wnioski

◆ Reaktor membranowy z zanurzonym modulem kapilarnym, pracujący w układzie zintegrowanym wymiana jonowa MIEX<sup>®</sup>DOC i ultrafiltracja, okazał się rozwiązaniem praktycznym ze względu na jego kompaktowość (zajmowanie małej powierzchni), skuteczne usuwanie związków organicznych (ok. 90% z roztworu modelowego i ok. 70% z wody powierzchniowej przy dawce żywicy 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>), możliwość usuwania prekursorów niebezpiecznych ubocznych produktów ozonowania (bromków) oraz skuteczną pracę modułu membranowego (ograniczenie niekorzystnego zjawiska blokowania membran ultrafiltracyjnych).

◆ Żywica MIEX<sup>®</sup> preferencyjnie usuwała z wody związki organiczne o średniej i małej masie cząsteczkowej (760÷4390 Da).

◆ Membrana ultrafiltracyjna w 100% oddzielała żywicę od wody oczyszczonej i niwelowała pogarszającą się sprawność procesu MIEX<sup>®</sup>DOC na skutek wyczerpywania się miejsc aktywnych żywicy.

◆ Odprowadzanie zużytej żywicy do regeneracji nie powodowało przerwania pracy reaktora.

Praca naukowa została wykonana w ramach projektu badawczego nr NN523 61 5839, sfinansowanego ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2010–2013.

### LITERATURA

1. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. *Monografie Komitetu Inżynierii Środowiska PAN* 2012, nr 92.
2. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Zastosowanie procesu wymiany jonowej do usuwania naturalnych substancji organicznych z wody (Application of ion exchange to natural organic matter removal from water). *Ochrona Środowiska* 2013, vol. 35, nr 1, ss. 11–18.
3. M. DRIKAS, M. DIXON, J. MORRAN: Long term case study of MIEX pre-treatment in drinking water; understanding NOM removal. *Water Research* 2011, Vol. 45, pp. 1539–1548.
4. M. RAJCA: Wpływ żywicy MIEX<sup>®</sup> na efektywność oczyszczania wody w hybrydowym reaktorze membranowym. *Inżynieria Ekologiczna* 2013, vol. 32, ss. 147–155.
5. M. DRIKAS, M. DIXON, J. MORRAN: Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEX pre-treatment. *Water Research* 2009, Vol. 43, pp. 5151–5159.
6. V. KAEWSUK, G.T. SEO: Verification of NOM removal in MIEX-NF system for advanced water treatment. *Separation and Purification Technology* 2011, Vol. 80, pp. 11–19.
7. S. HSU, P.C. SINGER: Removal of bromide and natural organic matter by ion exchange. *Water Research* 2010, Vol. 44, pp. 2133–2140.
8. M. RAJCA: 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, pp. 115–121.

### Rajca, M. Removal of Water Contaminants with Integrated MIEX<sup>®</sup>DOC–Ultrafiltration Process in Membrane Reactor with Submerged Capillary Module. *Ochrona Środowiska* 2013, Vol. 35, No. 4, pp. 39–42.

**Abstract:** The paper discusses efficacy of anionic organic compound (DOC<sup>-</sup>) and inorganic anion (F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) removal from model solution and surface water with hybrid membrane reactor in the process of MIEX<sup>®</sup>DOC ion exchange and the concurrently performed ultrafiltration. The flow-through membrane reactor with ZeeWeed<sup>®</sup>1 (PVDF) submerged capillary module was operating under vacuum conditions. The effect of the MIEX<sup>®</sup>

ion exchange resin on potential reduction of unfavorable concomitant phenomenon of membrane fouling was evaluated. The study results demonstrated that the membrane reactor with submerged capillary module operating as part of the ion exchange MIEX<sup>®</sup>DOC and ultrafiltration system was a practical solution. The main advantages included its compactness, efficacious organic compound removal (70÷90% at 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> resin dose), possibility to remove hazardous ozonation by-product precursors (bromides) as well as ultrafiltration membrane fouling reduction.

**Keywords:** Water treatment, natural organic matter, molecular weight, ion exchange, MIEX<sup>®</sup>, ultrafiltration.