

Mariola RAJCA¹

USUWANIE ZANIECZYSZCZEŃ Z WÓD W HYBRYDOWYM REAKTORZE MEMBRANOWYM PRZY WSPÓŁDZIALE PROCESU MIEX[®] DOC

REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WATER IN HYBRID MEMBRANE REACTOR IN COOPERATION MIEX[®] DOC PROCESS

Abstrakt: Celem pracy było określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych i nieorganicznych 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: proces MIEX[®]DOC, ultrafiltracja, reaktor membranowy, oczyszczanie wód

Wprowadzenie

W technologii membranowej praktycznym rozwiązaniem, coraz częściej brany pod uwagę w uzdatnianiu wody, są hybrydowe reaktory membranowe. Takie urządzenia łączą w sobie filtrację membranową, najczęściej mikrofiltrację i ultrafiltrację, z klasycznymi procesami oczyszczania wody. Ich podstawową zaletą jest możliwość usuwania szerokiego spektrum zanieczyszczeń o różnych frakcjach (frakcje zawieszane, koloidalne, rozpuszczone), przeciwdziałanie problemom eksploatacyjnym instalacji membranowej związanym ze zjawiskiem blokowania membran (*foulingu*), prowadzącego do spadku objętościowego strumienia permeatu, jak również mniejsza powierzchnia zajmowana w porównaniu do klasycznych urządzeń stosowanych na stacjach uzdatniania wody. Obiecującym rozwiązaniem jest połączenie wymiany jonowej z mikro- lub ultrafiltracją w jednym reaktorze hybrydowym. Na szczególną uwagę zasługuje tu zastosowanie żywicy MIEX[®], którą w łatwy sposób można utrzymywać w zawiesinie w reaktorze membranowym i równocześnie prowadzić wymianę jonową i filtrację membranową. Membrana w tym przypadku zatrzymuje cząstki żywicy w reaktorze i doczyszczają wodę [1-5].

Celem pracy było określenie efektywności usuwania zanieczyszczeń organicznych z wody w hybrydowym reaktorze membranowym, w którym realizowano proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC i ultrafiltracji.

Metodyka badań

Obiektem badań była woda powierzchniowa pobrana z ujęcia SUW Kozłowa Góra w maju. Jakość wody w zbiorniku kształtowana jest przez wody rzeki Brynicy, stanowiące

¹ Instytut Inżynierii Wody i Ścieków, Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel. 32 237 29 81, 32 237 22 60, email: Mariola.Rajca@polsl.pl

główny dopływ. Zbiornik został zdefiniowany jako eutroficzny ze względu na nadmierny sezonowy rozwój glonów planktonowych, co przyczynia się do zwiększenia mętności wody i utrudnienia w jej uzdatnianiu [6]. Charakterystykę badanej wody zamieszczono w tabeli 1.

Tabela 1

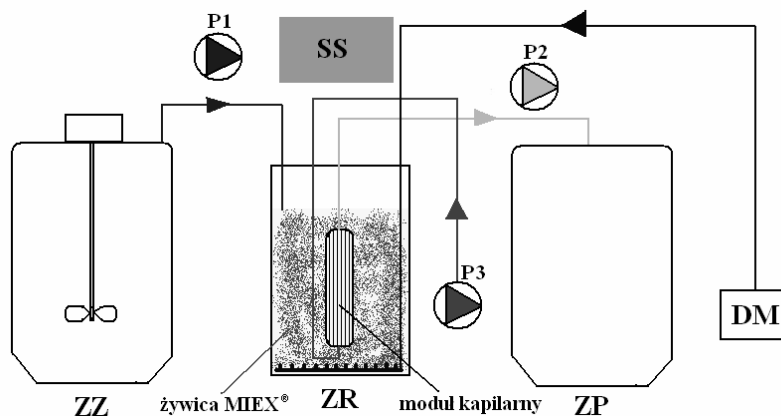
Charakterystyka wody

Table 1

Characteristic of water

| Parametr | Jednostka | Ujęcie SUW Kozłowa Góra |
|---------------|--|-------------------------|
| RWO | [mg/dm ³] | 13,41* |
| OWO | [mg/dm ³] | 16,00 |
| UV254 | [1/m] | 22,7* |
| SUVA** | [m ³ /gC·m] | 1,69 |
| Barwa | [mg Pt/dm ³] | 22* |
| Temperatura | [°C] | 22 |
| pH | [-] | 7,91 |
| Przewodnictwo | [μS] | 322 |
| Mętność | [NTU] | 20,4 |
| Twardość og. | [mg CaCO ₃ /dm ³] | 174 |
| Zasadowość | [mmol/dm ³] | 2,25 |
| Wapń | [mg/dm ³] | 32,0 |

RWO - rozpuszczony węgiel organiczny, OWO - ogólny węgiel organiczny, * próbki przefiltrowane przez filtr 0,45 μm, ** absorpcja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO



ZZ - zbiornik zasilający, ZR - zbiornik reaktora membranowego, ZP - zbiornik permeatu, DM - dmuchawa, P1 - pompa zasilająca, P2 - pompa odbierająca, P3 - pompa płukania wstecznego, SS - szafa sterownicza

Rys. 1. Schemat hybrydowego reaktora membranowego

Fig. 1. Scheme of hybrid membrane reactor

Badania oczyszczania wody przeprowadzono w przepływowym reaktorze membranowym o pojemności 20 dm³, w którym prowadzony był proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC i ultrafiltracji (rys. 1). 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 m². Moduł membranowy pracował w podciśnieniu przy max. ciśnieniu transmembranowym 62 kPa z okresowym płukaniem wstecznym (backflushing) w celu zapobiegania powstawania placka filtracyjnego i utrzymania wydajności membrany na stałym poziomie. W procesie wymiany jonowej zastosowano anionowymienną, mikroporową żywicę MIEEX[®] firmy Orica Watercare o rozmiarze ziaren 150 µm. Żywicę dawkowano do wody (5, 10 cm³/dm³) w postaci zawiesiny, a regenerowano 10% roztworem NaCl. Utrzymanie cząstek żywicy w zawieszeniu i dobre wymieszanie zapewniały dyfuzory napowietrzające umieszczone na dnie zbiornika reaktora. Układ przepływowy polegał na stałym odbiorze wody uzdatnionej przy równoczesnym dopływie do reaktora wody surowej (stały poziom wody w reaktorze).

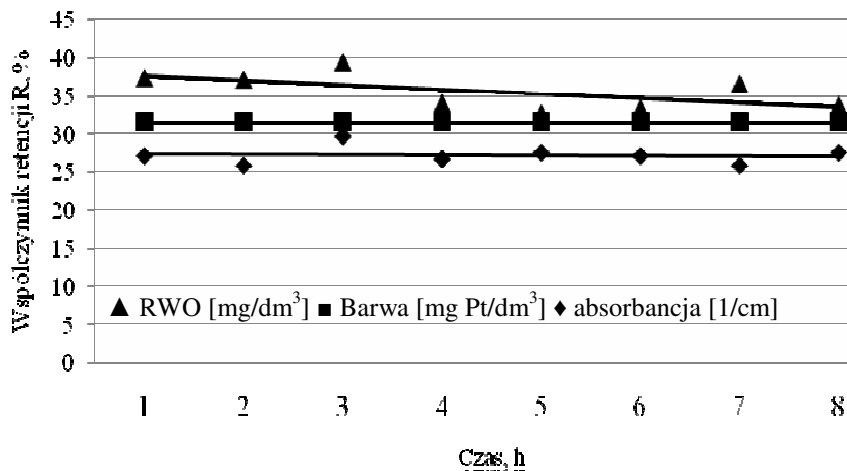
Efektywność pracy hybrydowego reaktora membranowego w oczyszczaniu wody powierzchniowej określano przez pomiar podstawowych parametrów wody: *rozpuszczonego węgla organicznego* (RWO) analizatorem HiperTOC firmy Thermo Electron Corporation, absorbancji przy długości fali $\lambda = 254$ nm spektrofotometrem UV-VIS CE 1021 firmy Cecil oraz barwy fotometrem NOVA 400 firmy Merck.

Wyniki i ich omówienie

W przeprowadzonych badaniach postawiono tezę, iż integracja procesu wymiany jonowej z zastosowaniem żywicy MIEEX z ultrafiltracją w hybrydowym reaktorze membranowym pozwala na uzyskanie większej efektywności oczyszczenia wody. W tym celu, aby udowodnić słuszność postawionej tezy, wodę powierzchniową pobraną ze zbiornika Kozłowa Góra poddano oczyszczaniu w reaktorze membranowym za pomocą wyłącznie jednostkowego procesu ultrafiltracji. Uzyskane wyniki badań przedstawiono na rysunku 2.

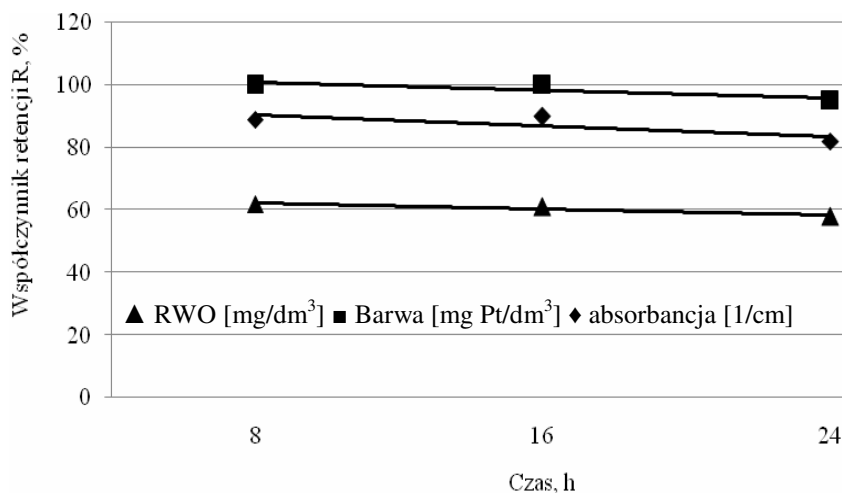
Analiza otrzymanych wyników badań wykazała, iż samodzielny proces ultrafiltracji jest mało efektywny i nieoptymalny. Membrana ultrafiltracyjna zatrzymała głównie wielkocząsteczkowe substancje nadające wodzie barwę, których ponad 30% usunięcie utrzymywało się na stałym poziomie podczas 8-godzinnej filtracji membranowej i pozwalało uzyskać wynik ok. 13 mg Pt/dm³, a więc mieszczący się w normie dla wody do picia (norma wynosi 15 mg Pt/dm³) [7]. Ze względu na wysokie stężenie rozpuszczonego węgla organicznego, ok. 8,5 mg/dm³ w permeacie, woda oczyszczona nie spełniała wymagań stawianych wodzie przeznaczonej do spożycia (norma dla OWO wynosi 5 mg/dm³). W procesie jednostkowym ultrafiltracji można było zaobserwować spadek wydajności membrany, spowodowany odkładaniem się zanieczyszczeń na powierzchni i w porach kapilar, tworząc barwną powłokę żelową na powierzchni kapilar.

Opisane obserwacje mało efektywnego procesu oczyszczania wody w jednostkowej filtracji membranowej potwierdziły słuszność zintegrowania procesu ultrafiltracji z wymianą jonową w hybrydowym reaktorze membranowym w celu poprawienia jakości wody oczyszczonej. Na rysunku 3 przedstawiono wyniki badań uzyskane dla układu hybrydowego, w którym zastosowano dawkę żywicy 5 cm³/dm³ z równoczesną ultrafiltracją (układ in-line), natomiast na rysunku 4 zamieszczono analogiczne wyniki badań z dawką żywicy 10 cm³/dm³.



Rys. 2. Zmiany współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie jednostkowej ultrafiltracji

Fig. 2. Changes of the retention pollutant coefficients to time in ultrafiltration unit process

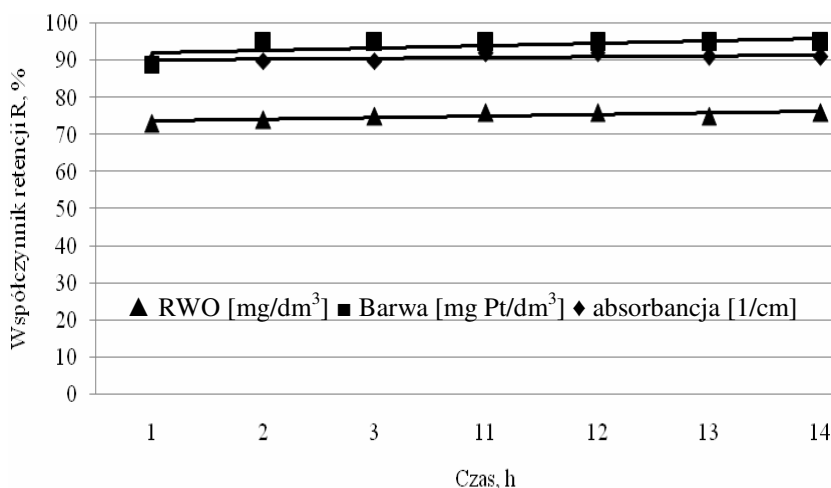


Rys. 3. Zmiany współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie hybrydowym MIEX[®]DOC - UF z dawką żywicy 5 cm³/dm³

Fig. 3. Changes of the retention pollutant coefficients to time in hybrid process MIEX[®]DOC - UF with resin dose 5 cm³/dm³

Ze względu na wysokie stężenie rozpuszczonego węgla organicznego w wodzie surowej korzystniejszą dawką żywicy MIEX[®] było 10 cm³/dm³, dla której uzyskano ponad 70% obniżenie stężenia RWO w wodzie, co dało możliwość spełnienia warunku wartości normowej dla wody do picia (poniżej 5 mg/dm³). Współczynniki retencji dla barwy i absorbancji były wysokie dla obu zastosowanych dawek żywicy i wynosiły około 90%.

Hybrydowy reaktor, łączący proces MIEX[®]DOC z ultrafiltracją, przez wiele godzin pracował z dużą efektywnością oczyszczania wody (np. 24 godziny dla dawki żywicy 5 cm³/dm³), po czym w łatwy sposób odprowadzono część żywicy z układu do regeneracji, a dodano w zamian świeżej żywicy. W ten sposób reaktor hybrydowy może pracować w systemie ciągłym, bez przerw na regenerację żywicy. Łatwy i wygodny sposób dawkowania żywicy do reaktora oraz odprowadzania zużytej do regeneracji może być również przydatny podczas wahań ładunków zanieczyszczeń w wodzie surowej, podczas których można dodać większej dawki żywicy w celu oczyszczania wody na stałym, wysokim poziomie niezależnie od jakości wody dopływającej. Określenie optymalnych dawek żywicy dla różnych stężeń zanieczyszczeń w wodzie oraz stały monitoring zanieczyszczeń w wodzie surowej na stacjach uzdatniania wód z pewnością ułatwi dawkowanie żywicy do reaktora membranowego, co uchroni również membranę przed niekorzystnym zjawiskiem foulingu. Zastosowana w badaniach kapilarna membrana zanurzeniowa w niewielkim stopniu ulegała blokowaniu (współczynniki blokowania od 0,96 w procesie jednostkowej ultrafiltracji do 1,0 w procesie hybrydowym MIEX[®]DOC-UF). Intensywności zjawiska foulingu przeciwdziałało płukanie wsteczne kapilar, jak również napowietrzanie modułu, które zapobiegało odkładaniu się zanieczyszczeń na powierzchni i w porach membrany.



Rys. 4. Zmiany współczynników retencji zanieczyszczeń od czasu w procesie hybrydowym MIEX[®]DOC - UF z dawką żywicy 10 cm³/dm³

Fig. 4. Changes of the retention pollutant coefficients to time in hybrid process MIEX[®]DOC - UF with resin dose 10 cm³/dm³

Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły zasadność postawionej tezy, iż układy hybrydowe zwiększają efektywność oczyszczania wody. Wyniki badań wskazują na przydatność wielofunkcyjnego reaktora z membraną kapilarną zanurzeniową do

efektywnego oczyszczania wody powierzchniowej ze zbiornika w Kozłowej Górze z wykorzystaniem hybrydowego układu MIEX[®]DOC-UF.

Zastosowanie przedstawionego układu w technologii oczyszczania wody może mieć duże znaczenie, gdyż w warunkach, kiedy woda powierzchniowa ma niewysoką mętność, można zastosować niższą dawkę żywicy MIEX[®], zaś w warunkach gwałtownego pogorszenia jakości wody (powodzie), kiedy mętność wody jest bardzo wysoka, można w łatwy sposób zwiększyć dawkę żywicy, dodając jej do reaktora membranowego, co z pewnością pozwoli utrzymać jakość wody oczyszczonej na stałym poziomie, pomimo sezonowych wahań ładunków zanieczyszczeń. Ponadto, połączenie zaproponowanych procesów jednostkowych w układ hybrydowy, zachodzący w wielofunkcyjnym reaktorze, zmniejsza powierzchnię urządzeń na stacji uzdatniania wody, co jest istotne zwłaszcza w przypadku małych zakładów produkcji (uzdatniania) wody.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] Kabsch-Korbutowicz M. Zaawansowane metody usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN. 92, Lublin; 2012.
- [2] Rajca M. The removal of anionic contaminants from water by means of MIEX[®]DOC process enhanced with membrane filtration. W: Environmental Engineering IV - Pawłowski A, Dudzińska MR, Pawłowski L, editors. London: Taylor&Francis Group; 2013;4:77-81.
- [3] Apell J, N, Boyer T, H. Water Res. 2010;44:2419-2430. DOI:10.1016/j.waters.2010.01.004.
- [4] Huang H, Schwab K, Jacangelo J, G. Pretreatment for low pressure membranes in water treatment: a review. Environ. Sci&Technol. 2009;43(9):3011-3019.
- [5] Adamski W, Majewska-Nowak K. Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. Ochr Środow. 2010;1:3-7.
- [6] Jaguś A, Rzętała M. Influence of agricultural anthropopression on water quality of the dam reservoirs. Ecol Chem Eng S. 2011;18(3):359-367.
- [7] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dn. 29 marca 2007 r. w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. DzU 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.

REMOVAL OF CONTAMINANTS FROM WATER IN HYBRID MEMBRANE REACTOR IN COOPERATION MIEX[®]DOC PROCESS

Department of Environmental and Energy Engineering, Institute of Water and Wastewater Engineering, Silesian University of Technology

Abstract: The aim of this study was to determine the effectiveness of removal of organic and inorganic contaminants 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: MIEX[®]DOC process, ultrafiltration, membrane reactor, water treatment