

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz

## Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX<sup>®</sup>–ultrafiltracja

Naturalne substancje organiczne (Natural Organic Matter – NOM) stanowią jeden ze składników wód powierzchniowych, który musi być usunięty przed dostarczeniem wody do konsumentów. Związki te stanowią mieszaninę substancji o bardzo zróżnicowanych właściwościach, w skład której wchodzi m.in. aminokwasy, kwasy tłuszczowe, fenole, sterole, cukry, węglowodory oraz naturalne polimery, do których można zaliczyć polipeptydy, tłuszcze, wielocukry oraz substancje humusowe. Średnia zawartość naturalnych substancji organicznych w wodach na kuli ziemskiej, mierzona jako rozpuszczony węgiel organiczny (RWO), wynosi  $5,75 \text{ gC/m}^3$ , jednak, w zależności od właściwości wód stwierdza się ich zawartość w przedziale  $0,1+115 \text{ gC/m}^3$  [1], przy czym kwasy fulwowe stanowią około 20%, kwasy huminowe – 10%, kwasy hydrofilowe – 30%, węglowodany – 10%, kwasy karboksylowe – 6% i aminokwasy – 4% [2].

Naturalne substancje organiczne nie stanowią bezpośredniego zagrożenia dla zdrowia konsumentów, jednakże ze względu na fakt, iż stanowią one prekursorzy chloropochodnych związków organicznych, powodują wzrost wymaganych dawek koagulantów oraz środków dezynfekcyjnych, tworzą kompleksy z wieloma zanieczyszczeniami antropogenicznymi, powodują blokowanie powierzchni żywic jonowymiennych oraz membran, jak również przyczyniają się do rozwoju mikroorganizmów w sieci wodociągowej – powinny być usuwane z wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Zdrowia z 19 listopada 2002 r. (Dz.U. nr 203, poz. 1718), zawartość związków organicznych w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi, wyrażona jako utlenialność oraz intensywność barwy wody, nie powinna przekraczać odpowiednio wartości  $5 \text{ gO}_2/\text{m}^3$  i  $15 \text{ gPt/m}^3$ .

Spośród wielu procesów technologicznych, które są wykorzystywane do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi, od lat 90. XX w. coraz szersze zastosowanie znajdują niskociśnieniowe techniki membranowe, tj. mikrofiltracja i ultrafiltracja. Wynika to przede wszystkim z faktu, iż metody te pozwalają – niejednokrotnie ze znacznie większą skutecznością, niż ma to miejsce w wypadku konwencjonalnych technik oczyszczania – usunąć szerokie spektrum zanieczyszczeń fizycznych, chemicznych oraz mikrobiologicznych. Jednocześnie szybki postęp, jaki nastąpił w dziedzinie technik membranowych, czyni metody separacyjne także konkurencyjnymi z punktu widzenia kosztów oczyszczania wody.

Jednym z podstawowych problemów, jakie napotyka się podczas eksploatacji instalacji membranowych, jest obserwowany w trakcie pracy systemu spadek wydajności hydraulicznej membran wynikający z ich blokowania (*fouling*). Za intensywność blokowania membran odpowiedzialnych jest wiele czynników, związanych zarówno z właściwościami membran, jak i składem oczyszczanej wody oraz ze sposobem eksploatacji systemu membranowego. Przeprowadzone przez wielu badaczy analizy wykazały, że naturalne substancje organiczne, występujące powszechnie w wodach, są jednym z głównych czynników powodujących spadek przepuszczalności membran [3–5]. Stąd też usunięcie z wody tych związków przed procesem separacji membranowej może zarówno przyczynić się do wzrostu wydajności hydraulicznej instalacji membranowej, jak i zwiększyć skuteczność oczyszczania wody.

Spośród wielu procesów wstępnych, które pozwalają na usunięcie z wody naturalnych substancji organicznych przed jej dalszym oczyszczaniem na membranach, najczęściej stosowane są koagulacja [6–8] lub adsorpcja na węglu aktywnym [9–11]. Wstępne oczyszczanie wody powoduje jednak istotny wzrost kosztów [12], a ponadto nie zawsze w wymaganym stopniu usuwa frakcje substancji organicznych odpowiedzialne za blokowanie membran [13,14]. Dlatego też ciągle poszukiwane są inne, skuteczniejsze, metody usuwania z wody naturalnych substancji organicznych. Bardzo obiecująca do tego celu wydaje się być technologia oznaczona symbolem MIEX<sup>®</sup>DOC, opracowana w latach 90. XX w. przez firmę Orica Watercare [15]. Metoda ta wykorzystuje proces wymiany jonowej do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych, które występują w wodzie w postaci makroanionów. Silnie zasadowa, anionowymienna, żywica MIEX<sup>®</sup>, dzięki małej granulacji (ok.  $180 \mu\text{m}$ ) i dużej zawartości czwartorzędowych grup amoniowych, pozwala usunąć z wody 40÷90% naturalnych substancji organicznych [16,17]. W procesie tym preferencyjnie usuwane są substancje o niskim ciężarze cząsteczkowym ( $<10 \text{ kDa}$ ), odpowiedzialne w znacznym stopniu za blokowanie membran [18]. Wbudowane w strukturę żywicy mikromagnesy pozwalają na szybką aglomerację żywicy, co ułatwia jej wydzielenie z wody. Skuteczność separacji żywicy w procesie sedymentacji wynosi ok. 99,9% [19], zatem pozostające w wodzie jej najdrobniejsze frakcje, które powodują wtórne zanieczyszczenie wody, są usuwane w kolejnych procesach oczyszczania. Uwzględniając zalety i wady metody MIEX<sup>®</sup>DOC oraz niskociśnieniowej separacji membranowej wydaje się, że połączenie obu tych procesów pozwoliłoby na opracowanie wysokoefektywnej techniki oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Celem badań było określenie przydatności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC do wstępnego oczyszczania wody przed procesem ultrafiltracji. Określono wpływ dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> oraz granicznej rozdzielczości membrany (*cut-off*) na skuteczność oczyszczania wody oraz intensywność blokowania membran. Przeanalizowano także wpływ sposobu realizacji zintegrowanego procesu MIEX<sup>®</sup>DOC–ultrafiltracja na jego skuteczność.

## Materiały i metody badawcze

Przedmiotem badań były modelowe roztwory przygotowane po zmieszaniu zdechlorowanej wody wodociągowej i wody zawierającej naturalne substancje organiczne, którą pobrano ze strumienia wypływającego z Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Charakterystykę badanego roztworu modelowego przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości roztworu badawczego

Wskaźnik, jednostka	Wartość
Barwa, gPt/m <sup>3</sup>	61,6
Absorbancja w UV <sub>254</sub> nm	41,5
RWO, gC/m <sup>3</sup>	9,15
SUVA	4,54

Do badań zastosowano membrany ultrafiltracyjne wytworzone z regenerowanej celulozy o granicznej rozdzielczości 5 kDa, 10 kDa i 100 kDa (Nadir) oraz 30 kDa (Millipore). Właściwości hydrauliczne testowanych membran zestawiono w tabeli 2.

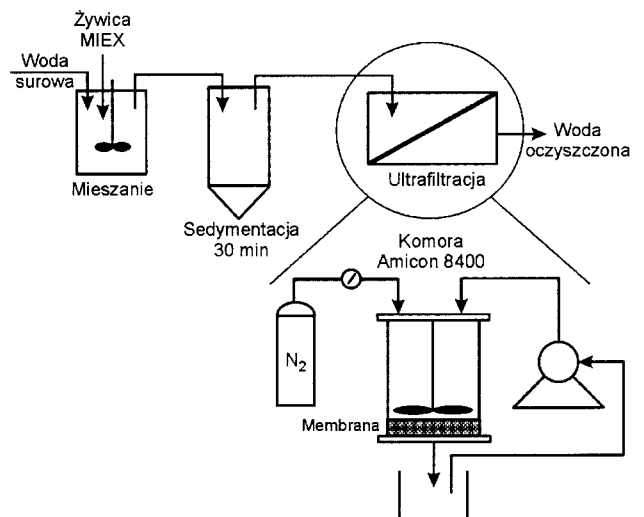
Tabela 2. Przepuszczalność hydrauliczna membran w stosunku do wody destylowanej ( $\Delta P=0,1$  MPa)

Graniczna rozdzielczość membrany ( <i>cut-off</i> ) kDa	Strumień permeatu m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d
5	0,455
10	0,635
30	6,361
100	7,919

Testy naczyniowe usuwania substancji organicznych w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC przeprowadzono dawkując do 1 dm<sup>3</sup> oczyszczanej wody żywicę MIEX<sup>®</sup> w ilości 2,5 cm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup>, 15 cm<sup>3</sup>, 20 cm<sup>3</sup> i 25 cm<sup>3</sup>. Próbkę mieszało przez 5+60 min z intensywnością zapewniającą utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym, po czym poddano je sedymentacji w czasie 30 min.

Badania określające właściwości separacyjne i transportowe membran przeprowadzono wykorzystując instalację laboratoryjną (rys. 1), której zasadniczym elementem była komora ultrafiltracyjna Amicon 8400 o całkowitej pojemności 350 cm<sup>3</sup>. Powierzchnia czynna membrany wynosiła 45,2 cm<sup>2</sup>, natomiast ciśnienie transmembranowe stosowane w badaniach wynosiło 0,1 MPa. Ultrafiltracji poddano roztwory modelowe bez wstępnego oczyszczenia lub wstępnie oczyszczone w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC.

Badania mające na celu ocenę skuteczności hybrydowego procesu MIEX<sup>®</sup>DOC/ultrafiltracja przeprowadzono dawkując bezpośrednio do komory ultrafiltracyjnej Amicon 8400 (rys. 1) żywicę MIEX<sup>®</sup> w ilości 2,5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, 15 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> i 20 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>.



Rys. 1. Schemat instalacji badawczej

W próbkach wody surowej, a także po kontakcie z żywicą MIEX<sup>®</sup> i sedymentacji oraz po ultrafiltracji oznaczono barwę, absorbancję w UV<sub>254</sub> nm oraz zawartość RWO.

## Wyniki badań

Uzyskane wyniki badań skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC oraz w zintegrowanym procesie MIEX<sup>®</sup>–ultrafiltracja przedstawiono graficznie na rysunkach 2–7.

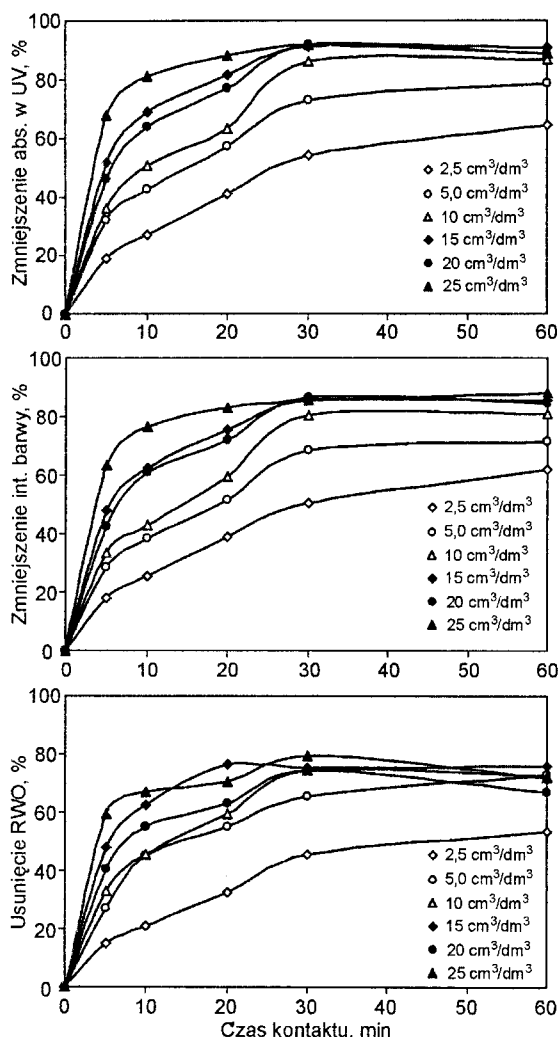
### Proces MIEX<sup>®</sup>DOC

Przeprowadzone badania nad oceną przydatności procesu MIEX<sup>®</sup>DOC do usuwania z wody naturalnych substancji organicznych potwierdziły doniesienia literaturowe o wysokiej skuteczności tego procesu. Analizując przedstawione na rysunku 2 wyniki badań można stwierdzić, że już zastosowanie najniższej dawki żywicy (2,5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>) spowodowało zmniejszenie intensywności barwy o 50,3%, absorbancji w UV o 54% oraz zawartości RWO o 45,6%. Zastosowanie wyższych dawek żywicy podwyższyło skuteczność oczyszczania wody, jednakże wzrost ten był już nieznaczny w przypadku dawek większych niż 15 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>. W próbkach, do których dawkowano 25 cm<sup>3</sup> żywicy do 1 dm<sup>3</sup> wody, zmniejszenie intensywności barwy, absorbancji w UV oraz zawartości RWO wyniosło odpowiednio 85,4%, 91,1% i 79,3%.

W tabeli 3 przedstawiono zmiany wartości specyficznej absorbancji w UV (SUVA=UV<sub>254</sub> nm/RWO), tj. parametru, który dostarcza informacji na temat pochodzenia i właściwości

Tabela 3. Zmiany wartości specyficznej absorbancji w UV (SUVA) podczas oczyszczania wody metodą MIEX<sup>®</sup>DOC przy różnym czasie kontaktu

Dawka żywicy MIEX <sup>®</sup> cm <sup>3</sup> /dm <sup>3</sup>	Specyficzna absorbancja w UV (SUVA)		
	5 min	20 min	60 min
2,5	4,22	3,87	3,42
5,0	3,78	3,70	3,31
10,0	3,58	3,70	2,76
15,0	3,54	3,32	2,36
20,0	3,56	2,79	1,85
25,0	3,57	1,92	1,62

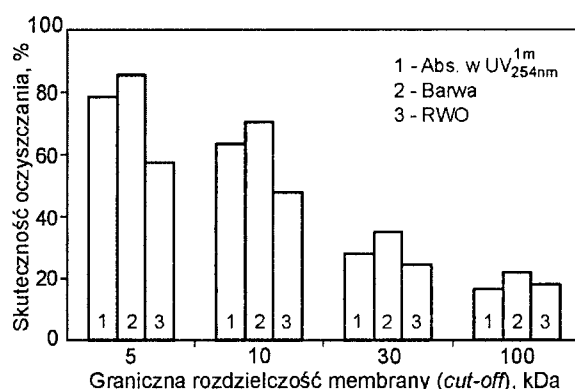


Rys. 2. Wpływ dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> i czasu kontaktu na skuteczność usuwania z wody naturalnych substancji organicznych

substancji organicznych występujących w wodach naturalnych. Typowe wartości SUVA poniżej 3 wskazują na obecność niehumusowych, hydrofilowych substancji organicznych, podczas gdy wartości tego parametru z przedziału 4-5 są typowe dla substancji humusowych [20]. Wzrost dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> i czasu mieszania spowodował obniżenie wartości specyficznej absorpcji w UV, co świadczyło o tym, iż w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC preferencyjnie usuwane były substancje o rozbudowanej strukturze aromatycznej, charakterystycznej dla związków humusowych.

### Ultrafiltracja

Przedstawiona na rysunku 3 skuteczność oczyszczania wody przy użyciu membran ultrafiltracyjnych o różnej rozdzielczości wykazała, że zastosowanie membrany o granicznej rozdzielczości 5 kDa pozwoliło na zmniejszenie intensywności barwy wody o 87,3%, absorpcji w UV o 78,4%, podczas gdy zmniejszenie zawartości RWO wyniosło 54,9%. Wzrost granicznej rozdzielczości membran spowodował spadek skuteczności usuwania związków organicznych z wody. W wypadku membrany o rozdzielczości 100 kDa, zmniejszenie intensywności barwy wody, absorpcji w UV oraz zawartości RWO wyniosły odpowiednio 24,6%, 18,3% i 12,3%. Stwierdzone najwyższe stopnie zmniejszenia intensywności barwy wody, w porównaniu do absorpcji w UV oraz zawartości RWO świadczyły o tym, iż membrany preferencyjnie usunęły



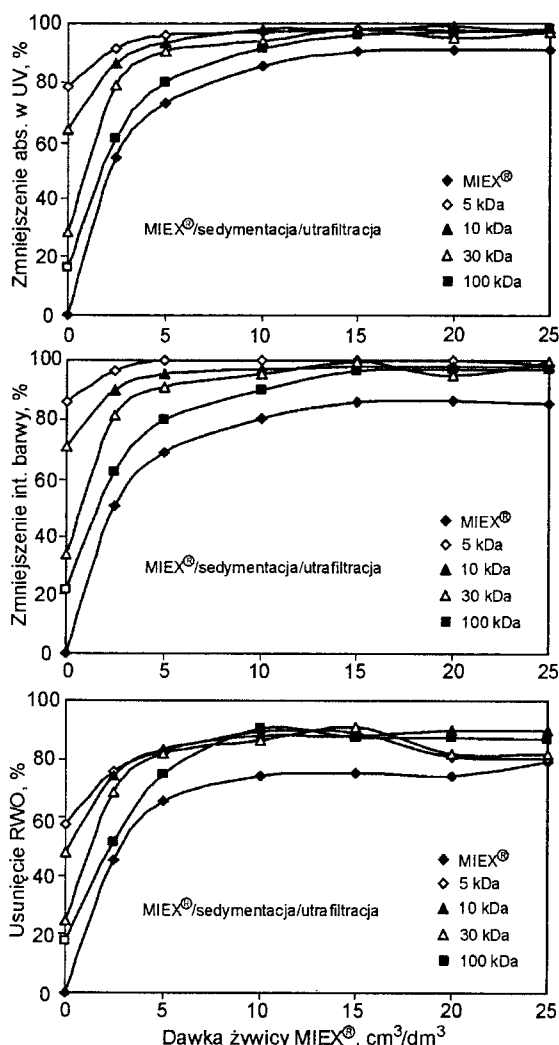
Rys. 3. Skuteczność oczyszczania wody w procesie ultrafiltracji na membranach z regenerowanej celulozy ( $\Delta P=0,1$  MPa)

z wody wielkocząsteczkowe związki organiczne zawierające aromatyczne grupy chromoforowe. Wniosek ten potwierdza analiza wartości specyficznej absorpcji SUVA permeatu – wartość tego wskaźnika zmieniała się w przedziale od 2,62 dla membrany o rozdzielczości 5 kDa do 4,45 dla membrany o rozdzielczości 100 kDa.

### Zintegrowany proces MIEX<sup>®</sup>DOC–ultrafiltracja

Analiza wyników uzyskanych podczas wcześniejszych badań wykazała, że uzyskanie znaczącego usunięcia z wody naturalnych substancji organicznych wymagało zastosowania dużych dawek żywicy MIEX<sup>®</sup>, bądź też użycia zwartych membran ultrafiltracyjnych, co skutkowało niską wydajnością hydrauliczną procesu. Stąd też kolejny etap badań obejmował ocenę skuteczności oczyszczania wody w procesie zintegrowanym, tj. łączącym obydwa wcześniej omówione procesy jednostkowe. Podjęto także próbę oceny, jak sposób realizacji proponowanego procesu zintegrowanego wpłynie na końcową jakość wody. Pierwszy układ technologiczny zakładał zachowanie procedury procesu MIEX<sup>®</sup>DOC zalecanej przez firmę Orica, tj. mieszanie żywicy MIEX<sup>®</sup> z wodą i jej sedimentację, po której sklarowana ciecz była poddawana ultrafiltracji (wariant I). W drugim z analizowanych układów obydwa procesy jednostkowe prowadzono symultanicznie, dawkując żywicę MIEX<sup>®</sup> bezpośrednio do komory ultrafiltracyjnej (wariant II). W takim hybrydowym procesie ultrafiltracji oczyszczaniu poddano mieszaninę żywicy MIEX<sup>®</sup>–woda.

Przedstawione na rysunkach 4 i 5 wyniki badań wykazały, że zastosowanie zintegrowanego procesu pozwoliło na istotny wzrost skuteczności oczyszczania wody, w stosunku do efektów zaobserwowanych dla pojedynczych procesów jednostkowych. Dawkowanie do oczyszczanej wody żywicy MIEX<sup>®</sup> w ilości 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> pozwoliło uzyskać permeat o zawartości RWO poniżej 2 gC/m<sup>3</sup>. Zwiększenie dawek żywicy MIEX<sup>®</sup> spowodowało dalszy wzrost skuteczności usuwania związków organicznych, co było szczególnie widoczne w wypadku użycia membran o granicznej rozdzielczości 100 kDa. Porównanie efektów oczyszczania wody w obu wariantach układów technologicznych wykazało pewną przewagę układu hybrydowego, przy zastosowaniu którym stwierdzono wyższą skuteczność oczyszczania wody. Przykładowo, dla membrany o granicznej rozdzielczości 30 kDa i dawki żywicy MIEX<sup>®</sup> równej 5 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup> zmniejszenie zawartości RWO w I wariantcie wyniosło 81,7%, zaś w wariantcie II – 88,1%. Dodatkowo za takim rozwiązaniem ciągu technologicznego przemawia fakt, iż w układzie tym nie stwierdzono strat żywicy, która została w 100% zatrzymana przez membrany.

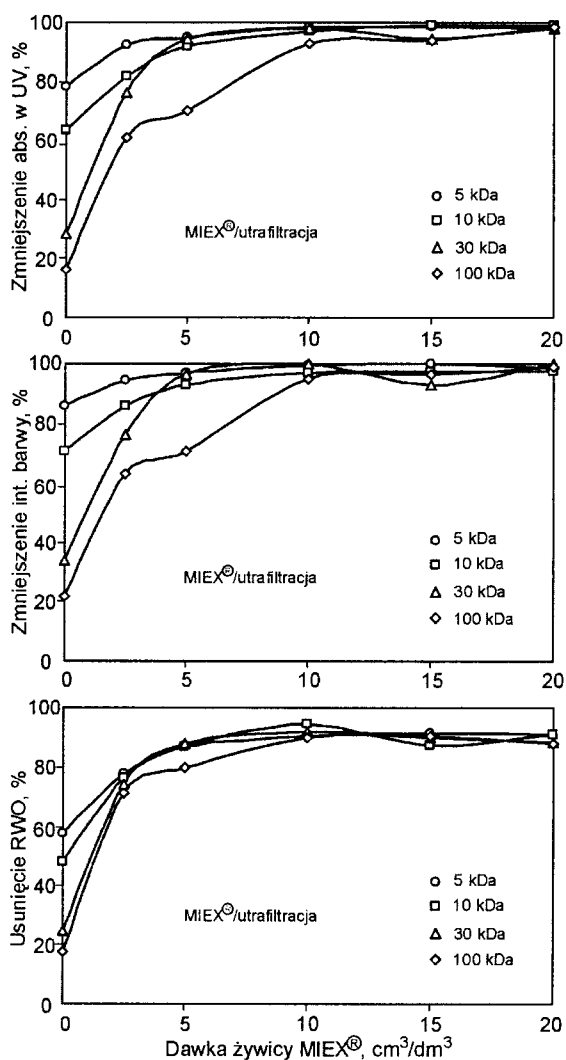


Rys. 4. Skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX®/sedymentacja/ultrafiltracja (30 min kontaktu z żywicą, 30 min sedymentacji, ultrafiltracja 0,1 MPa)

#### Ograniczenie intensywności blokowania membran

Łączenie technik separacji membranowej z innymi procesami jednostkowymi ma na celu – poza podniesieniem skuteczności separacji – także ograniczenie zjawiska blokowania membran przez substancje znajdujące się w oczyszczanym roztworze. Jak przedstawiono na rysunku 6, użyte do badań membrany ultrafiltracyjne były, szczególnie w wypadku membran o dużej granicznej rozdzielczości, silnie podatne na blokowanie. Wartość względnej przepuszczalności membran ( $J/J_0$ ,  $J$  – strumień permeatu,  $J_0$  – strumień wody destylowanej) wyniosła 0,663 w wypadku membran o rozdzielczości 30 kDa oraz 0,567 w wypadku membran o rozdzielczości 100 kDa. Brak spadku przepuszczalności zaobserwowany w wypadku membran o rozdzielczości 5 kDa i 10 kDa świadczył o tym, że osadzanie się makrocząstek organicznych w porach membrany było odpowiedzialne za ich blokowanie.

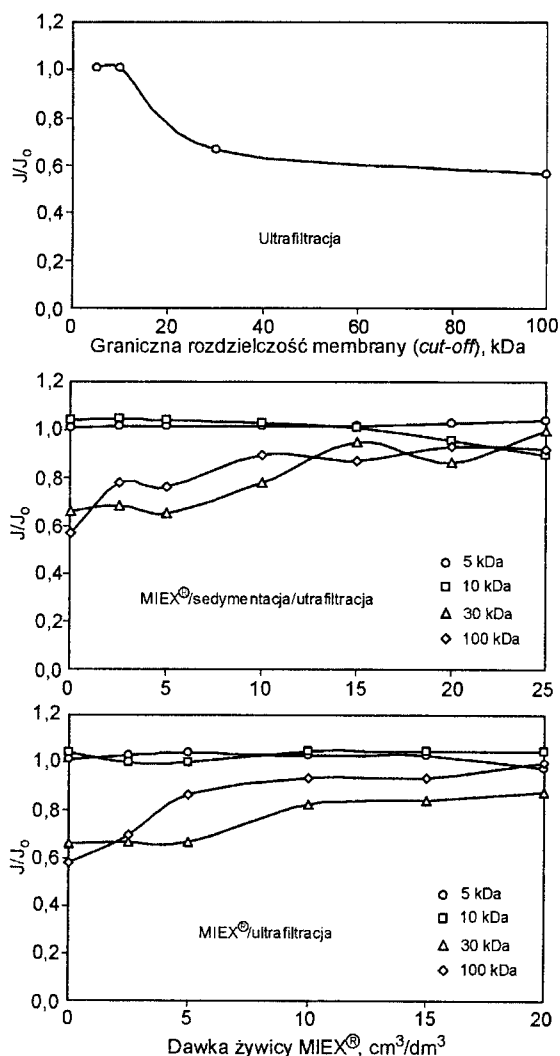
Zintegrowanie ultrafiltracji z procesem MIEX®/DOC istotnie ograniczyło intensywność blokowania membran. Dla obydwu wariantów realizacji zintegrowanego procesu wzrost dawki żywicy MIEX® spowodował wzrost wydajności hydraulicznej membran, a tym samym ograniczenie ich blokowania. Przykładowo, przy zastosowaniu membran o rozdzielczości 30 kDa i dawki żywicy  $20 \text{ cm}^3/\text{dm}^3$ , w I wariantcie  $J/J_0=0,865$ , zaś w II –  $J/J_0=0,877$ . Uzyskane wyniki badań świadczą o tym,



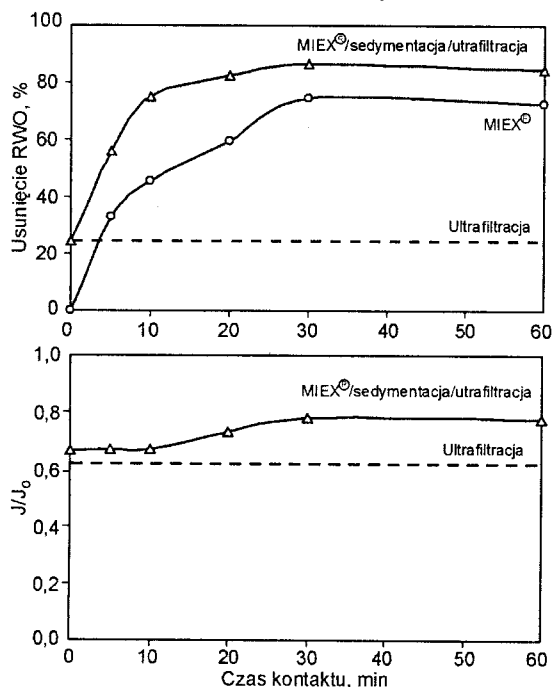
Rys. 5. Skuteczność oczyszczania wody w hybrydowym procesie MIEX®/ultrafiltracja

że żywica MIEX® usuwała z wody niskocząsteczkowe frakcje naturalnych substancji organicznych, które są odpowiedzialne za blokowanie membran.

Przy projektowaniu układu technologicznego oczyszczania wody z wykorzystaniem zintegrowanego systemu membranowego (MIEX®/sedymentacja/ultrafiltracja) bardzo istotne jest także określenie, na ile czas prowadzenia wymiany jonowej ma wpływ na końcową skuteczność całego procesu. Analizując wyniki badań uzyskane przy użyciu membrany o granicznej rozdzielczości 30 kDa i czasie kontaktu 5+60 min (rys. 7) stwierdzono, że zaobserwowana zależność skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie zintegrowanym była zbliżona do stwierdzonej w wypadku samodzielnego procesu MIEX®/DOC. Wydłużenie czasu mieszania żywicy MIEX® z wodą na etapie wstępnego oczyszczania przyczyniło się do wzrostu skuteczności usuwania substancji organicznych. Zjawisko to zaobserwowano w pierwszych 30 min procesu, przy czym wydłużenie czasu kontaktu nie spowodowało wzrostu skuteczności oczyszczania wody. Rezultatem tego była także poprawa właściwości transportowych membrany. Zastosowanie zbyt krótkich czasów mieszania nie ograniczyło blokowania membrany. Zapewnienie co najmniej 20 min kontaktu żywicy z substancjami organicznymi pozwoliło na wzrost wartości względnej przepuszczalności membran.



Rys. 6. Wpływ wstępnego oczyszczania wody na zmianę właściwości transportowych membran



Rys. 7. Wpływ czasu realizacji procesu MIEIX®/DOC na zmianę właściwości separacyjnych (górną) i transportowych (dół) membran (rozdzielczość membrany 30 kDa, dawka żywicy MIEIX® 10 cm³/dm³)

## Podsumowanie

Połączenie separacji membranowej z innymi procesami jednostkowymi ma na celu poprawę jakości wody oczyszczonej (permeatu) oraz ograniczenie intensywności blokowania membran. Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że proces MIEIX®/DOC może być bardzo przydatny do wstępnej oczyszczania wody zawierającej naturalne substancje organiczne – jeden z podstawowych czynników powodujących spadek wydajności hydraulicznej systemów membranowych. Dawkowanie do oczyszczanej wody żywicy MIEIX® pozwoliło – w wypadku membran o granicznej rozdzielczości 5+100 kDa – na zmniejszenie zawartości rozpuszczonego węgla organicznego o około 90% i jednocześnie wyeliminowało frakcje naturalnych substancji organicznych odpowiedzialne za blokowanie membran. Stwierdzono także, że korzystniejszym – zarówno ze względu na skuteczność procesu, jak i koszty jego realizacji – jest wariant procesu hybrydowego MIEIX®/ultrafiltracja, tj. gdy filtracji membranowej poddawana jest woda wraz z żywicą. Takie rozwiązanie zmniejsza koszty inwestycyjne, eliminuje straty żywicy MIEIX® oraz umożliwia w wyższym stopniu wykorzystanie jej pojemności jonowymiennej.

Praca naukowa została sfinansowana ze środków przeznaczonych na naukę w latach 2005–2007, jako projekt badawczy nr 3 T09D 014 29. Autorka dziękuje firmie Orica Watercare za udostępnienie żywicy MIEIX® do badań.

## LITERATURA

1. S. BOOGS, G. LIVERMORE, M.G. SEITZ: Humic macromolecules in natural waters. *Journal Macromol. Sci. – Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1985, C25, pp. 599–613.
2. J. LAWRENCE: Humic acid and related substances in the environment. In: *Analysis of Trace Organics in the Aquatic Environment* [Eds. B.K. AFGHAN, A.S.Y. CHAU], CRC Press, Boca Raton 1989, pp. 313–337.
3. K. KIMURA, Y. HANE, Y. WATANEBE, G. AMY, N. OHKUMA: Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Res.*, 2004, Vol. 38, pp. 3431–3444.
4. K.J. HOWE, M.M. CLARK: Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, Vol. 36, pp. 3571–3576.
5. N. LEE, G. AMY, J.-P. CROU, H. BUISSON: Identification and understanding of fouling in low-pressure membrane (MF/UF) filtration by natural organic matter (NOM). *Water Research*, 2004, Vol. 38, pp. 4511–4523.
6. K.J. HOWE, M.M. CLARK: Coagulation pretreatment for membrane filtration. AWWA Research Foundation Report, Denver 2002.
7. V. LAHOSSINE-TURCAUD, M.R. WIESNER, J.-Y. BOTTERO, J. MALLEVIALLE: Coagulation pretreatment for ultrafiltration of a surface water. *Journal AWWA*, 1990, Vol. 82, pp. 76–81.
8. T. LEIKNES, H. ØDEGAARD, H. MYKLEBUST: Removal of natural organic matter (NOM) in drinking water treatment by coagulation–microfiltration using metal membranes. *Journal Membr. Sci.*, 2004, Vol. 242, pp. 47–55.
9. W. TSUJIMOTO, H. KIMURA, T. IZU, T. IRIE: Membrane filtration and pretreatment by GAC. *Desalination*, 1998, Vol. 119, pp. 323–326.
10. M. TOMASZEWSKA, S. MOZIA: Removal of organic matter from water by PAC/UF system. *Water Research*, 2002, Vol. 36, pp. 4137–4143.

11. S. MOZIA, M. TOMASZEWSKA, A. MORAWSKI: Studies on the effect of humic acids and phenol on adsorption-ultrafiltration process performance. *Water Res.*, 2005, Vol. 39, pp. 501–509.
12. Integrated Membrane Systems. AWWA Research Foundation Report, Denver 2004.
13. T. CARROLL, S. KING, S.R. GRAY, B.A. BOLTO, N.A. BOOKER: The fouling of microfiltration membranes by NOM after coagulation treatment. *Water Res.*, 2000, Vol. 34, pp. 2861–2868.
14. R. BIAN, Y. WATANABE, G. OZAWA, N. TAMBO, Membrane fouling of ultrafiltration: Evaluation of influence of pretreatment with batch test. *Journal Jpn. Water Works Assoc.*, 1998, Vol. 67, pp. 11–19.
15. M. SLUNJSKI, K. CADEE, J. TATTERSALL. MIEX<sup>®</sup> resin water treatment. Proc. Aquatech, Amsterdam 2000, [www.miexresin.com](http://www.miexresin.com).
16. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, K. CELER: Zastosowanie testów naczyniowych do oceny skuteczności usuwania substancji organicznych z wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 2, ss. 3–7.
17. M. MOŁCZAN, A. BIŁYK, M. SLUNJSKI, T. SICIŃSKI, J. STRÓŻ: Badania pilotowe skuteczności oczyszczania wody w procesie MIEX<sup>®</sup>DOC. *Ochrona Środowiska*, 2005, nr 4, ss. 19–26.
18. M. SLUNJSKI, M. BOURKE, B. OLEARY: MIEX<sup>®</sup>DOC process for removal of humics in water treatment. Proc. Int. Humic Substances Society Seminar, Australia 2000, [www.miexresin.com](http://www.miexresin.com)
19. M.J. SEMMENS, M. BURCKHARDT, D. SCHULER, P. DAVICH, M. SLUNJSKI, M. BOURKE, H. NGUYEN: An evaluation of magnetic ion exchange (MIEX<sup>®</sup>) for NOM removal. Proc. AWWA Conf., Denver 2000, USA, [www.miexresin.com](http://www.miexresin.com)
20. S.W. KRESNER, Z.K. CHOWDHURY, M.A. EDWARDS, A.B. KIMBARLY: Use of SUVA in developing revised TOC removal requirements. Membrane Technology Conference Proceedings, AWWA, Long Beach 1999, California.

**Kabsch-Korbutowicz, M. Separation of Natural Organic Matter from Water via the Integrated MIEX<sup>®</sup>-Ultrafiltration Process. *Ochrona Środowiska* 2006, Vol. 28, No. 1, pp. 17–22.**

**Abstract:** Membrane ultrafiltration is well suited to the production of disinfected clear water for various applications. What imposes limitations on a more widespread use of membrane processes is the decrease in membrane performance that occurs during potable water treatment, as a result of fouling promoted by the accumulation of particles and adsorption of natural organic matter (NOM). Currently, the most common method to prevent fouling is by pretreating the influent to the membrane process via the conventional unit processes. According to literature data, the integration of the MIEX<sup>®</sup>DOC process with ultrafiltration may upgrade the quality of the water produced and decrease membrane fouling. The aim of this study was to examine the effectiveness of the MIEX<sup>®</sup>DOC process when applied to water pretreatment prior to membrane filtration. NOM

removal and flux decline were related to resin dose, membrane cut-off, and the method of carrying out the integrated process. Analysis of the results obtained shows that water pretreatment, even with low MIEX<sup>®</sup> resin doses, significantly improved final water quality and reduced membrane fouling. For ultrafiltration membranes of cut-off 5–100 kDa, and MIEX<sup>®</sup> doses above 10 cm<sup>3</sup>/dm<sup>3</sup>, almost 90% of the NOM was removed from the water. As the MIEX<sup>®</sup>DOC process yielded a removal of mainly small NOM particles, the highest enhancement of hydraulic efficiency was obtained with membranes of cut-off 30 and 100 kDa. Water treatment via the hybrid process MIEX<sup>®</sup>/ultrafiltration (*i.e.* water with ion-exchange resin was ultrafiltered) slightly raised membrane performance (lower fouling) as compared to the integrated process, where the water underwent ultrafiltration after the MIEX<sup>®</sup>DOC process and sedimentation.

**Keywords:** MIEX<sup>®</sup>DOC, ultrafiltration, natural organic matter, fouling, integrated process.