

Proces MIEX[®] DOC jako metoda przydatna do wstępnego oczyszczania wody przed procesem filtracji na membranach ceramicznych¹

*Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Agnieszka Urbanowska
Politechnika Wroclawska*

1. Wstęp

Woda to jeden z fundamentów niezbędnych do życia i prawidłowego funkcjonowania ludzi, zwierząt oraz roślin. Jednakże zasoby wód nadających się do spożycia, z powodu rozwoju cywilizacyjnego i wzrostu demograficznego, ciągle ulegają pogorszeniu. Wg raportu ONZ ponad 1 mln osób na Ziemi nie ma dostępu do wody o odpowiedniej jakości. Wymagania dotyczące jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi we wszystkich krajach UE zostały ustalone w Dyrektywie 98/83/EC. Sprostanie wymaganiom określonym w Dyrektywie wiąże się niejednokrotnie z potrzebą modernizacji istniejących układów technologicznych oczyszczania wody.

Wśród wielu zanieczyszczeń wód naturalnych, na szczególną uwagę zasługują naturalne substancje organiczne (NOM). Ich usuwanie jest jedną z najważniejszych operacji w technologii oczyszczania wody, m. in. ze względu na konieczność zmniejszenia ryzyka powstawania podczas chlorowania wód naturalnych ubocznych produktów dezynfekcji. Spośród wielu procesów pozwalających na usunięcie z wody NOM, najczęściej w zakładach uzdatniania wody zastosowanie znajduje koagulacja oraz adsorpcja na węglu aktywnym [6]. Zastosowanie tych procesów powoduje jednak istotny wzrost kosztów oraz wtórne zanieczyszczenie wody produktami hydrolizy koagulantów. Oprócz tego powstają duże objętości osadów pokoagulacyjnych i popłuczyn, bądź pojawia się problem zagospodarowania zużytego węgla aktywnego.

¹ Praca finansowana częściowo ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt badawczy nr N N523 416335

Wśród procesów technologicznych wykorzystywanych do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia, coraz szersze zastosowanie znajdują niskociśnieniowe techniki membranowe m.in. ultrafiltracja. Procesy te pozwalają na usunięcie szerokiego spektrum zanieczyszczeń. Proces ultrafiltracji, stosowany powszechnie do uzdatniania wody od lat 80. XX wieku, wykorzystywał głównie membrany wytwarzane z materiałów polimerowych. Powszechność zastosowania membran polimerowych wynika przede wszystkim z bardzo szerokiej gamy dostępnych membran, o bardzo różnych możliwościach separacyjnych. Jednakże, ze względu na fakt, iż polimery stosowane do wytwarzania membran są nieodporne na działanie czynników chemicznych, termicznych i biologicznych, od dłuższego czasu trwały prace nad poszukiwaniem membran o znacznie większej odporności na działanie niekorzystnych czynników. Wymogi te spełniają membrany nieorganiczne wytwarzane z materiałów ceramicznych. Mają one strukturę asymetryczną złożoną z mikroporowatego podłoża i cienkiej warstwy naskórkowej. Charakteryzują się one dużą odpornością na działanie czynników chemicznych, termicznych, biologicznych oraz mechanicznych. Pozwalają na długoletnią eksploatację, możliwość przechowywania w stanie suchym (po wypłukaniu) oraz sterylizację parą [8]. Ich bardzo dobre właściwości oraz malejące koszty przyczyniają się do coraz częstszego stosowania w technologiach oczyszczania wody. Pomimo wielu zalet membran ceramicznych, ich zastosowanie nie rozwiązuje problemu związanego z występowaniem zjawiska blokowania membran. Stąd też, podobnie jak to ma miejsce podczas ultrafiltracji wody na membranach polimerowych, istnieje konieczność wstępnego uzdatniania strumienia zasilającego, w celu usunięcia substancji odpowiedzialnych za blokowanie membran, m.in. naturalnych substancji organicznych.

Proces wymiany jonowej jest jedną z metod usuwania naturalnych substancji organicznych mających charakter jonowy. W odczynie obojętnym związki humusowe, stanowiące dominującą frakcję NOM, zachowują się jak ujemnie naładowane koloidy lub anionowe polielektrolity [1]. Bardzo przydatną w technologii oczyszczania wody, wydaje się być anionowymienna żywica MIEX[®], usuwająca z wody 40÷90% NOM [2]. Przy użyciu tej żywicy preferencyjnie usuwane są substancje o małej masie cząsteczkowej (<10 kDa), odpowiedzialne w znacznym stopniu za blokowanie membran [7]. Cechą wyróżniającą tę żywicę jest magnetyczny składnik wbudowany w jej strukturę polimerową powodujący, że jej pojedyncze ziarna zachowują się jak małe magnesy i są zdolne do formowania dużych i ciężkich, łatwo sedymentujących aglomeratów, co ułatwia jej wydzielenie z wody.

Przeprowadzone wcześniej badania [3, 4] pokazały, że poprzedzenie filtracji membranowej na membranach polimerowych, wymianą jonową z wykorzystaniem żywicy MIEX[®] pozwala na istotną poprawę końcowej jakości wody, a przy tym znacząco zmniejsza intensywność blokowania membran.

Wobec coraz powszechniejszego zastosowania ultrafiltracyjnych membran ceramicznych do uzdatniania wód naturalnych, celem okazało się sprawdzenie, czy poprzedzenie filtracji na membranach nieorganicznych procesem wymiany jonowej, przyniesie równie istotne korzyści, jak to zaobserwowano w przypadku stosowania membran organicznych.

2. Materiały badawcze

2.1. Roztwory badawcze

Przedmiotem badań była woda powierzchniowa z rzeki Odry oraz 2 roztwory modelowe przygotowane poprzez zmieszanie wody wodociągowej z wodą pobraną z Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych. Miarą zawartości substancji organicznych w badanych roztworach była absorbancja przy długości fali 254 nm oraz intensywność barwy. Charakterystykę roztworów badawczych przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Właściwości roztworów badawczych
Table 1. Properties of the investigated solutions

| Typ roztworu | Absorbancja [cm^{-1}] | Barwa [g Pt/m^3] |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Odra | 0,158 | 28,7 |
| Roztwór modelowy 1 | 0,298 | 51,4 |
| Roztwór modelowy 2 | 0,746 | 125,4 |

2.2. Żywica jonowymienna

W badaniach wykorzystano żywicę MIEX[®] (Orica). Jest to anionowymienna, makroporowata, silnie zasadowa żywica o dużym stężeniu czwartorzędowych grup amoniowych w cząsteczce. Posiada powierzchnię właściwą większą w porównaniu do innych żywic jonowymiennych, przez co wykazuje większą zdolność wymienną. Pojemność wymienna tej żywicy wynosi ok. 0,400 mol/l [5].

2.3. Membrany

Do badań użyto ceramiczne membrany ultrafiltracyjne firmy Tami Industries o granicznej rozdzielczości (*cut-off*) 15 i 50 kDa. Zastosowano jednokanałowe membrany rurowe o czynnej powierzchni filtracyjnej równej 40 cm^2 , długości 25 cm, średnicy zewnętrznej 10 mm oraz średnicy wewnętrznej 6 mm.

3. Metodyka badań

3.1. Proces MIEX[®]DOC

Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej prowadzono dawkując do 1 dm^3 roztworu badawczego żywicę MIEX[®] i mieszając próbę przez

określony czas z intensywnością zapewniającą utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym. Czas kontaktu żywicy z badaną wodą mieścił się w przedziale 5÷60 min. Następnie próbę poddawano 30 min sedymentacji. Badania prowadzono dla dwóch dawek żywicy: 2,5 ml/l i 15 ml/l.

3.2. Ultrafiltracja

Badania określające właściwości separacyjne i transportowe membran przeprowadzono wykorzystując instalację laboratoryjną firmy „J.A.M. INOX PRODUKT”, której zasadniczymi elementami są: moduł membranowy, zbiornik zasilający o pojemności 10 dm³, obieg termostatowania cieczy obiegowej oraz pompa firmy Grundfos, umożliwiająca cyrkulację cieczy w układzie. Ciśnienie transmembranowe stosowane w badaniach wynosiło $\Delta p = 0,3$ MPa.

Stanowisko badawcze przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Stanowisko badawcze

Fig. 1. Experimental set-up

3.3. Proces zintegrowany

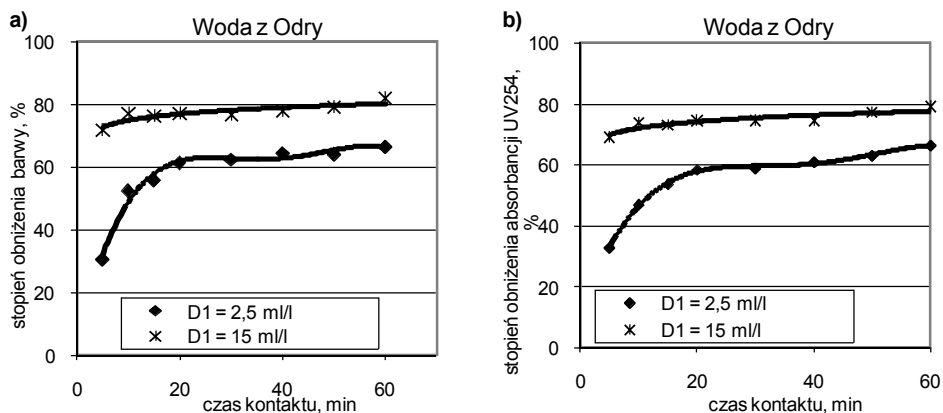
Badania nad oczyszczaniem wody w układzie zintegrowanym wymiana jonowa/ultrafiltracja prowadzono poddając oczyszczaniu wodę surową w procesie wymiany jonowej, po którym to próby poddawano sedymentacji, a ciecz sklarowaną podawano na membranę ultrafiltracyjną.

4. Wyniki badań

4.1. Oczyszczanie wody w procesie wymiany jonowej

Wykonane testy kinetyczne oczyszczania wody w procesie MIEX[®] DOC pozwoliły określić jaki wpływ miała dawka żywicy oraz czas jej kontaktu z mikrozanieczyszczeniami na skuteczność oczyszczania wody.

Dla wszystkich badanych roztworów zaobserwowano, iż skuteczność obniżenia intensywności barwy i absorpcji rośnie wraz ze wzrostem dawki żywicy oraz czasu kontaktu żywicy z badaną wodą. Wyniki uzyskane dla wody z Odry przedstawiono na rysunku 2. Zaobserwowano, że dla dawki żywicy 2,5 ml/l, po czasie kontaktu 5 min skuteczność separacji makrocząsteczek wynosiła 33%, zaś po czasie 60 min wzrosła do 61%. Analiza krzywych kinetycznych pozwoliła także stwierdzić, że optymalny czas mieszania żywicy z oczyszczaną wodą wynosił 10÷20 min, zaś wydłużenie czasu kontaktu powodowało tylko nieznaczny wzrost skuteczności oczyszczania wody. Po przekroczeniu optymalnego czasu kontaktu obserwowany wzrost skuteczności oczyszczania wody był niewielki i z czasem skuteczność procesu ustalała się na stałym poziomie. Efekt ten zaobserwowano w przypadku obydwu mierzonych wskaźników. Efekty oczyszczania wody, w przypadku zastosowania dawki 15 ml/l były znacznie lepsze, niż stwierdzane dla dawki 2,5 ml/l. Po 60 min mieszania skuteczność obniżenia intensywności barwy dla wody z Odry wynosiła dla dawki 15 ml/l 82%, zaś dla dawki 2,5 ml/l – 66,5%.

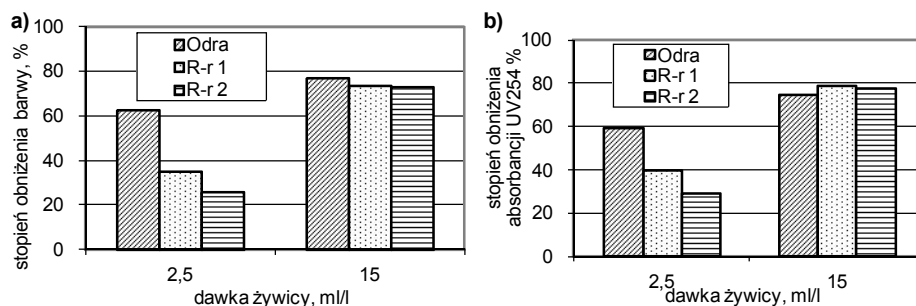


Rys. 2. Wpływ dawki żywicy MIEX[®] oraz czasu kontaktu na skuteczność usuwania NOM z wody z Odry: a) stopień obniżenia intensywności barwy, b) stopień obniżenia absorpcji UV 254 nm

Fig. 2. The influence of MIEX[®] resin dose and contact time on NOM removal efficiency from Odra river water: a) colour b) UV 254 nm absorbance

Stwierdzono także (rysunek 3), że w przypadku małych dawek żywicy skład oczyszczanego roztworu istotnie wpływa na skuteczność usuwania naturalnych substancji organicznych z wody. Dla roztworów modelowych, przy dawce żywicy 2,5 ml/l zaobserwowano, że wzrost zawartości makrocząsteczek organicznych powodował znaczący spadek skuteczności oczyszczania wody. Efektu tego nie stwierdzono podczas oczyszczania wody dawką żywicy równą

15 ml/l. Przy tej dawce żywicy zaobserwowano maksymalną skuteczność oczyszczania wody (70÷80%), niezależną od rodzaju badanej wody. Pozostałe 20÷30% NOM to zanieczyszczenia nieusuwane przez żywicę MIEX®. Obserwowany efekt wskazuje na to, iż podczas oczyszczania wody z użyciem żywic jonowymiennych bardzo istotnym jest, by dawka żywicy, a tym samym ilość aktywnych grup jonoczynnych była wystarczająca do wymiany wszystkich makroanionów organicznych i jonów nieorganicznych obecnych w wodzie.

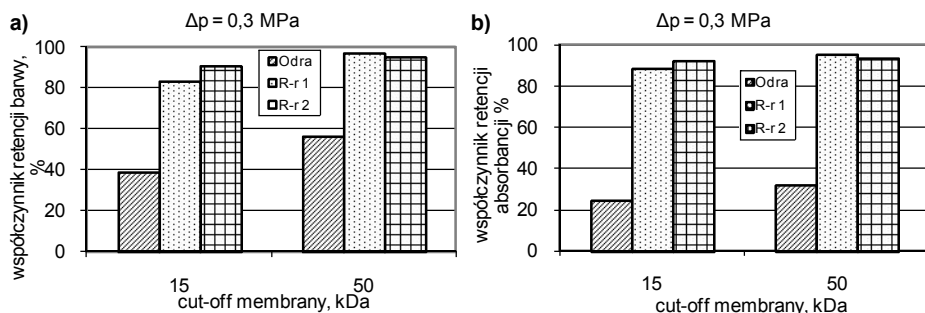


Rys. 3. Wpływ właściwości oczyszczanego roztworu oraz dawki żywicy na stopień obniżenia intensywności barwy (a) i absorbancji UV 254 nm (b) (czas kontaktu 30 min)

Fig. 3. The influence of water properties and resin dose on colour (a) and UV 254 nm absorbance (b) decrease (contact time 30 min)

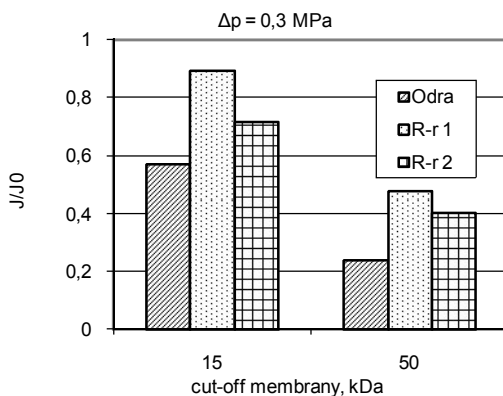
4.2. Oczyszczanie wody w procesie ultrafiltracji

Analiza skuteczności ultrafiltracyjnego oczyszczania wody z wykorzystaniem membran ceramicznych (rysunek 4) wykazała, że o końcowej jakości wody decydowała graniczna rozdzielczość membran. Wraz ze wzrostem wartości *cut-off* obserwowano wzrost retencji NOM. Efekt ten stwierdzono zarówno dla badań prowadzonych dla wody z Odry jak i dla roztworów modelowych. Obserwowana tendencja jest zaskakująca, gdyż dotychczasowe doświadczenia autorów wskazują, że wraz ze wzrostem wartości *cut-off* membran, a tym samym wraz ze wzrostem średnicy porów membrany, należało się spodziewać pogorszenia skuteczności separacji makrocząsteczek organicznych. Wyjaśnienie tego nietypowego zjawiska znaleziono, analizując zmiany intensywności blokowania membran (rysunek 5). Zaobserwowano, że bardziej podatna na blokowanie była membrana o *cut-off* 50 kDa, dla której wartości względnej przepuszczalności J/J_0 (gdzie: J – strumień permeatu dla danego roztworu, J_0 – strumień permeatu dla wody redestylowanej) były mniejsze niż stwierdzane dla membrany 15 kDa. Należy przypuszczać, że makrocząsteczki NOM odkładały się wewnątrz porów membrany, zmniejszając ich efektywną średnicę, co skutkowało zatrzymaniem mniejszych cząstek niż wynikałoby to z wartości granicznej rozdzielczości membrany.



Rys. 4. Stopień usunięcia barwy (a) i absorbancji UV 254 nm (b) z badanych roztworów w zależności od *cut-off* membrany ($\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$)

Fig. 4. Membrane cut-off influence on colour (a) and UV 254 nm absorbance (b) removal from the examined solutions ($\Delta p = 0,3 \text{ MPa}$)

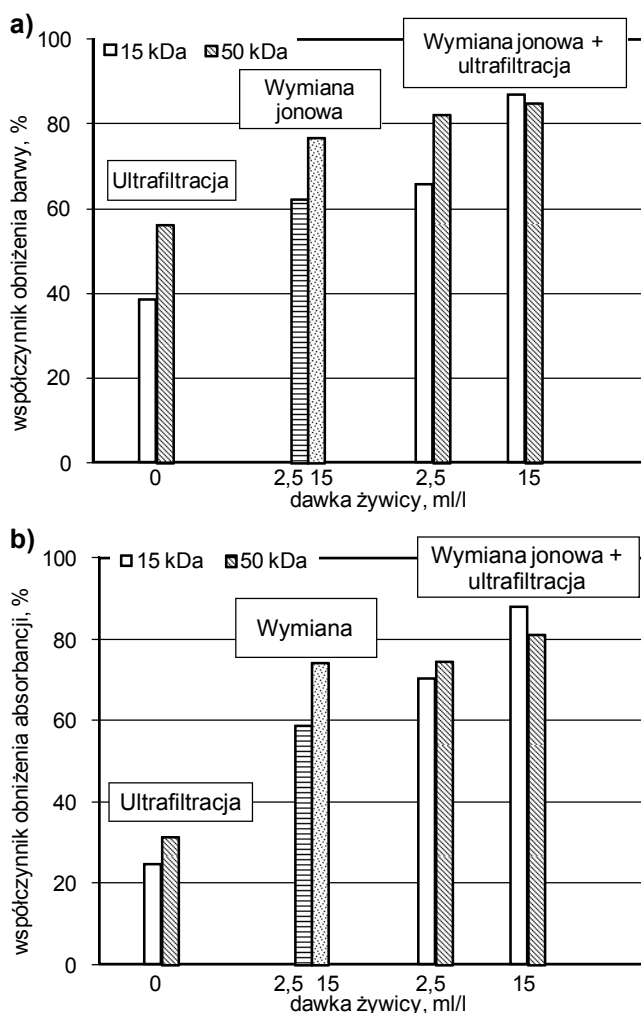


Rys. 5. Zależność względnej przepuszczalności membran ceramicznych od *cut-off* membrany

Fig. 5. The influence of ceramic membranes cut-off on their relative permeability

4.3. Oczyszczanie wody w procesie wymiana jonowa/ultrafiltracja

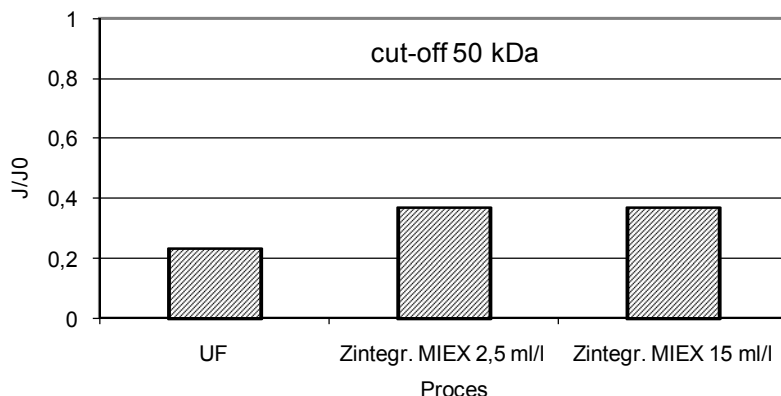
Porównanie stopnia obniżenia barwy i absorbancji dla wody z Odry w procesie zintegrowanym oraz w samodzielnych procesach wymiany jonowej i ultrafiltracji przedstawiono na rysunku 6. Połączenie dwóch analizowanych procesów jednostkowych pozwoliło na znaczną poprawę jakości uzdatnionej wody, w stosunku do uzyskanej dla samodzielnego procesu filtracji membranowej. Zaobserwowano także, że wzrost dawki żywicy MIEX[®], na etapie wstępnego oczyszczania wody, skutkował wzrostem skuteczności oczyszczania wody w procesie zintegrowanym.



Rys. 6. Porównanie stopnia obniżenia intensywności barwy (a) i absorpcji UV 254 nm (b) w procesach wymiany jonowej, ultrafiltracji i procesie zintegrowanym dla wody z Odry ($\Delta p = 0,3$ MPa)

Fig. 6. Comparison of colour (a) and UV 254 nm absorbance (b) removal results in ion exchange, ultrafiltration and integrated process Odra river water ($\Delta p = 0,3$ MPa)

Zaobserwowano także (rysunek 7), że wstępne oczyszczenie wody z wykorzystaniem żywicy MIEX[®] pozwoliło na ograniczenie intensywności *foulingu* membrany, co świadczy o tym, że w procesie wymiany jonowej usunięte zostały substancje blokujące powierzchnię membrany lub jej pory.



Rys. 7. Względna przepuszczalności membrany 50 kDa podczas oczyszczania wody z Odry w procesie ultrafiltracji oraz w procesie zintegrowanym ($\Delta p = 0,3$ MPa)

Fig. 7. Relative permeability of 50 kDa membrane for Odra river water treatment in ultrafiltration and in integrated process ($\Delta p = 0,3$ MPa)

5. Podsumowanie

Przeprowadzone badania nad skutecznością usuwania naturalnych substancji organicznych z wody w procesie MIEX[®]DOC, ultrafiltracji na membranach ceramicznych oraz w zintegrowanym procesie MIEX[®]DOC/ultrafiltracja pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków:

- skuteczność usuwania NOM w procesie wymiany jonowej z użyciem żywicy MIEX[®] zależy istotnie od dawki żywicy oraz od czasu kontaktu makrocząsteczek organicznych z żywicą; dla wszystkich badanych roztworów wzrost dawki żywicy powodował poprawę jakości oczyszczanej wody,
- podczas ultrafiltracyjnego oczyszczania wody na membranach ceramicznych wzrost wartości *cut-off* membrany powodował wzrost retencji NOM, co było wynikiem blokowania membrany,
- wstępne oczyszczanie wody z użyciem żywicy MIEX[®] pozwala na uzyskanie wody o znacznie wyższej jakości niż dla każdego z procesów realizowanych niezależnie. Pozwala to także na zmniejszenie intensywności blokowania membran.

Uzyskane efekty są zbliżone do obserwowanych wcześniej [4] w przypadku stosowania membran polimerowych, jednak wobec wyższej odporności mechaniczno-termicznej membran ceramicznych, wydaje się, że w proponowanym procesie zintegrowanym bardziej celowym będzie użycie membran nieorganicznych.

Literatura

1. **Bolto B., Dixon D., Eldridge R.:** *Ion exchange for the removal of natural organic matter.* Reactive & Fundamental Polymers, 60, 171-182, 2006.
2. **Fearing D. A., Banks J., Guyetand S.:** *Combination of ferric and MIEX® for the treatment of a humic rich water.* Water Research, 38, 2551-2558, 2004.
3. **Kabsch-Korbutowicz M.:** *Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX®DOC-ultrafiltracja.* Ochrona Środowiska 28(1), 17-22, 2006.
4. **Kabsch-Korbutowicz M., Bilyk A., Molczan M.:** *The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance.* Polish Journal of Environmental Studies 15(5), 719-725, 2006.
5. **Kabsch-Korbutowicz M., Kozak A., Krupińska B.:** *Wykorzystanie żywic jonowymiennych do wstępnego oczyszczania wody przed procesem ultrafiltracji.* Membrany i procesy membranowe w ochronie środowiska. Monografie-Komitet Inżynierii Środowiska PAN 49, 223-226, 2008.
6. **Kowal A. L., Świdorska-Bróż M.:** *Oczyszczanie wody.* Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007.
7. **Slunjski M., Burke M., Oleary B.:** *MIEX®DOC process for removal of humics in water treatment.* Proc. Int. Humic Substances Society Seminar, Australia 2000.
8. **Sondhi R., Bhawe R., Jung G.:** *Applications and benefits of ceramic membranes.* Membrane Technology, 11, 5-8, 2003.

MIEX®DOC Process as a Useful Water Pretreatment Method Prior to Filtration on Ceramic Membranes

Abstract

Very important operation in drinking water treatment is natural organic matter (NOM) removal. NOM can be removed in various processes, e.g. in membrane ultrafiltration. Unfavorable phenomenon occurring during usage of membrane systems is membrane fouling. Combinations of low-pressure membrane processes with other physical and chemical processes are used to improve produced water quality and decrease membrane fouling. Example of this combination is an ultrafiltration integrated with an ion exchange process. The research focused on determining ability of MIEX® resin to be used for water treatment before ceramic membrane ultrafiltration.

Superficial water from Odra river and 2 model solutions prepared by mixing of tap water with water taken from Batorowski Peatbog in Stołowe Mountains were the object of investigations. The absorbance at the wave length of 254 nm and the intensity of the colour were measures of the content of organic substances in studied solutions.

Conducted investigations on the effectiveness of natural organic matter removal from water in the process of MIEX®DOC, ultrafiltration on ceramic membranes

and in the integrated process of MIEX[®]DOC/ultrafiltration allowed to formulate following conclusions:

- effectiveness of NOM removal in the process of the ion exchange with the use of MIEX[®] resin depends significantly on the dose of resin and on contact time of organic macromolecules with the resin; growth of resin dose of resin caused improvement of the quality of treated water for all studied solutions,
- during ultrafiltration treatment of water on ceramic membranes increase of the *cut-off* value of membrane caused the growth of NOM retention, what was the result of membrane fouling,
- preliminary treatment of with the use of MIEX[®] resin allows to obtain water of considerably higher quality than for each processes realized independently. This also allows to decrease intensity of membranes fouling.

Obtained results are similar to observed earlier [4] in the case of applied polymer membranes, however taking into consideration higher mechanical and thermal resistance of ceramic membranes, it seems, that in proposed integrated process more purposeful is the use of the inorganic membranes.

