

Mariola RAJCA¹

UKŁAD HYBRYDOWY WYMIANA JONOWA – ULTRAFILTRACJA W OCZYSZCZANIU WÓD W REAKTORZE MEMBRANOWYM

Reaktory membranowe z zanurzeniowym modułem kapilarnym są praktycznym rozwiązaniem w technologii uzdatniania wody. W pracy przedstawiono badania usuwania naturalnych związków organicznych (kwasy humusowe i fulwowe) w hybrydowym reaktorze membranowym, w którym realizowano proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC oraz ultrafiltrację. Przepływowy reaktor membranowy z osadzonym w nim modułem ZeeWeed 1 (ZW1) pracował w podciśnieniu. W badaniach wykorzystano żywicę MIEX[®] firmy Orica Watercare oraz ultrafiltracyjny (UF) moduł kapilarny zanurzeniowy, wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF), firmy GE Power&Water. Badano wpływ żywicy MIEX na poprawę pracy modułu membranowego w jednym urządzeniu (reaktorze) w odniesieniu do skuteczności oczyszczania wody modelowej oraz zmniejszenia niekorzystnego zjawiska foulingu. Stwierdzono wysoką efektywność usuwania związków organicznych tj. obniżenie stężenia rozpuszczonego węgla organicznego, absorbancji UV₂₅₄, barwy o ok. 90% oraz parametru SUVA (absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO) do wartości około 1 m³/gC m. Wykazano, iż testowany reaktor z ultrafiltracyjną membraną zanurzeniową, do którego dodawano żywicę MIEX[®], nadaje się do praktycznego zastosowania w technologii uzdatniania wody, ze względu na efektywne oczyszczanie wód i poprawę pracy modułu membranowego. Kompaktość zastosowanego urządzenia (reaktora) zachęca do modernizacji istniejących, zwłaszcza małych, stacji uzdatniania wód.

Słowa kluczowe: proces MIEX[®]DOC, oczyszczanie wód, ultrafiltracja, reaktor membranowy

1. Wprowadzenie

Nieustanny wzrost zanieczyszczeń w ujmowanych wodach powierzchniowych i podziemnych spowodowany rozwojem przemysłu i rosnącą liczbą ludności, jak również restrykcyjne uregulowania prawne, innowacyjnych rozwiązań w technologii uzdatniania wód. Priorytetem jest

¹ Autor do korespondencji: Mariola Rajca, Politechnika Śląska, ul. Konarskiego 18, 44-100 Gliwice, tel.: 32 237 29 81, 237 22 60, mariola.rajca@polsl.pl

opracowanie technologii konkurencyjnej do metod stosowanych obecnie. Interesującym rozwiązaniem jest układ wymiana jonowa – filtracja membranowa prowadzony w hybrydowym reaktorze membranowym, w którym obok procesu membranowego, najczęściej mikrofiltracji lub ultrafiltracji, można zastosować innowacyjny proces MIEX[®]DOC.

Oczyszczanie wody w tym procesie różni się znacznie od konwencjonalnego procesu wymiany jonowej, ponieważ żywica MIEX[®] charakteryzuje się większym rozdrobnieniem (średnia wielkość ziaren 150 μm), wbudowanym czynnikiem magnetycznym w strukturę ziaren oraz możliwością pracy w zawieszynie. Istnieją dwie podstawowe konfiguracje reaktora proponowane przez producenta żywicy, firmę Orica Watercare, w których stosowany jest proces MIEX[®]DOC. Żywica w postaci zawiesziny może być dodawana na wlocie przepływowej komory z pełnym wymieszaniem zasilanej wodą surową oraz mieszanie żywicy w całej objętości wody i separacja są prowadzone w jednym reaktorze (separatorze). Następnie na filtrze pośpiesznym zatrzymywane są pozostałe ilości żywicy po klarowaniu wody w separatorze [2].

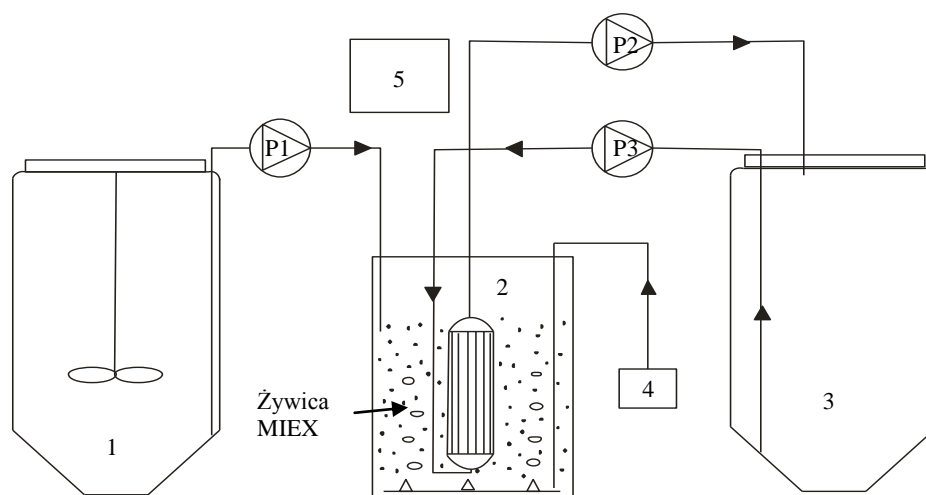
Interesującą propozycją są hybrydowe reaktory membranowe, w których w jednym urządzeniu prowadzone jest mieszanie żywicy z wodą surową, jej separacja, a oddzielenie żywicy MIEX[®] od czystej wody i jej doczyszczanie odbywa się pomocą membrany, która zastępuje filtr pośpieszny stosowany w klasycznym układzie uzdatniania wody.

Celem pracy było przeprowadzenie badań oczyszczania wody w skali półtechnicznej z zastosowaniem przepływowego, hybrydowego reaktora membranowego, łączącego proces MIEX[®]DOC i ultrafiltrację.

2. Metodyka badań

Reaktor membranowy (rys. 1) stanowił cylindryczny zbiornik (PVC) o pojemności 20 dm³, w którym prowadzony był proces wymiany jonowej MIEX[®]DOC i ultrafiltracji. W zbiorniku reaktora umieszczony był zanurzeniowy, kapilarny moduł membranowy ZeeWeed[®]1 (ZW1) wykonany z polifluorku winylidenu (PVDF) firmy GE Water&Process Technologies. Nominalna wielkość porów membran kapilarnych wynosiła 25 kDa, a powierzchnia czynna kapilar wynosiła 0,046 m². Moduł membranowy pracował w podciśnieniu przy max. ciśnieniu transmembranowym 62 kPa. Do reaktora wprowadzono anionowymienną, makroporowatą żywicę MIEX[®] firmy Orica Watercare o wielkości ziaren 150 μm. Żywicę dawkowano do wody surowej (5 ml/dm³) w postaci zawiesziny. Regenerację żywicy prowadzono stosując 10% roztwór NaCl. W reaktorze znajdowały się również dyfuzory napowietrzające, zapewniające dobre wymieszanie i utrzymanie cząstek żywicy w zawieszeniu oraz wprawienie kapilar modułu membranowego w ruch, co przeciwdziało osadzeniu się za-

nieczyszczeń na ich powierzchni. W skład reaktora wchodził zbiornik wody surowej wraz z mieszadłem, pozwalającym na jej ujednoczenie 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.



1 – zbiornik zasilający, 2 – zbiornik reaktora membranowego, 3 – zbiornik permeatu, 4 – dmuchawa, P1- pompa zasilająca, P2 – pompa odbierająca, P3 – pompa płukania wstecznego, 5 – szafa sterownicza

Rys. 1. Schemat hybrydowego reaktora membranowego

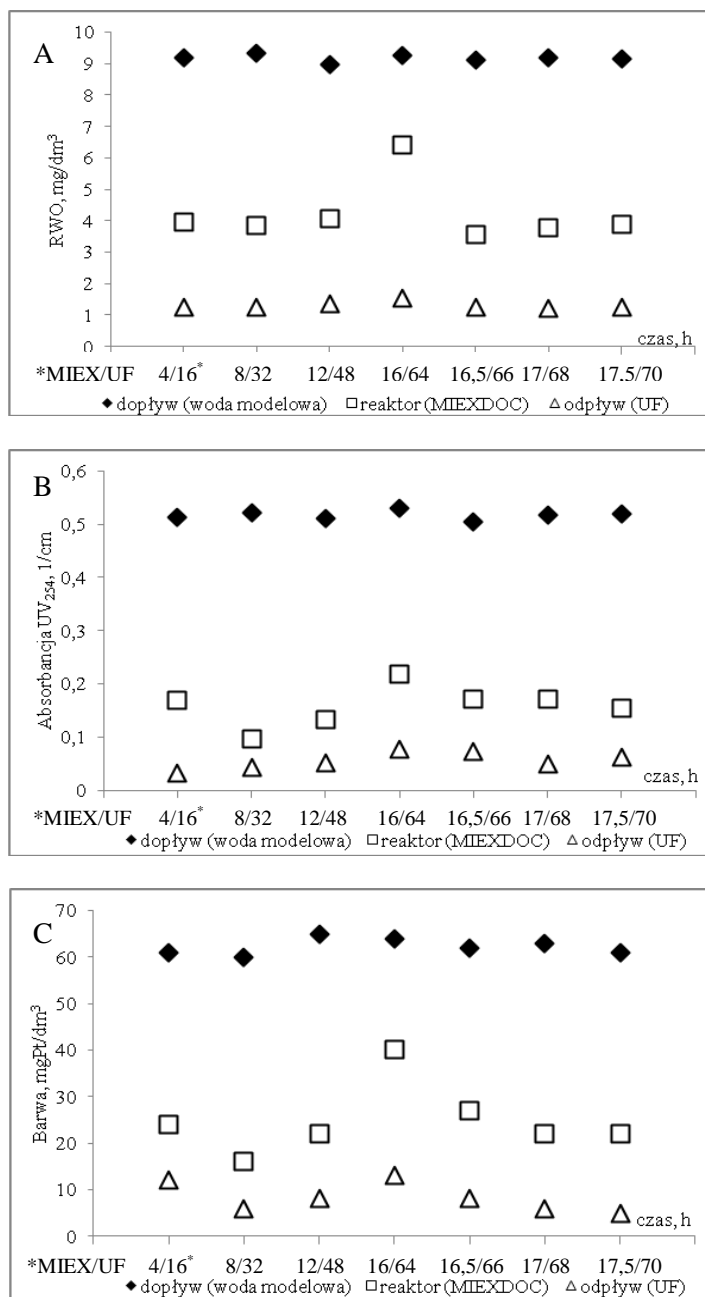
Fig1. Scheme hybrid membrane reactor

Obiektem badań była woda modelowa zawierająca kwasy fulwowe i humusowe rozpuszczone w wodzie dejonizowanej. Proszek kwasu humusowego pochodził z firmy Sigma-Aldrich, natomiast proszek kwasu fulwowego z chińskiej firmy Beijing Multigrass Formulation Co. Ltd. Oczyszczanie wody realizowane było w jednostkowym procesie ultrafiltracji, systemie sekwencyjnym i hybrydowym 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 hybrydowy (in-line) na równoczesnym prowadzeniu tych procesów, tj. procesowi ultrafiltracji poddawano wodę surową zmieszaną z żywicą MIEX[®].

3. Wyniki badań

Reaktory membranowe z modułem zanurzeniowym, w których prowadzony jest jednostkowy proces ultrafiltracji, mogą być stosowane w oczyszczaniu wód, jednak efektywność usuwania zanieczyszczeń i wydajność modułu membranowego determinowana jest jakością wody surowej. Wody zawierające duże ilości humusowych związków organicznych o charakterze hydrofobowym mogą być skutecznie oczyszczane w procesie filtracji membranowej, jednak wiąże się to z występowaniem niekorzystnego zjawiska foulingu, czyli zatykania porów membrany i pokrywania zanieczyszczeniami jej powierzchni. Zaś wody w skład których wchodzi związek organiczny o charakterze hydrofilowym, a jest to większość wód powierzchniowych, oczyszczane są w jednostkowym procesie membranowym z mniejszą skutecznością. W przeprowadzonych badaniach, wykonano 8 godzinny test oczyszczania wody modelowej zawierającej kwasy fulwowe i humusowe w jednostkowym procesie ultrafiltracji. Stwierdzono znaczne obniżenie stężenia rozpuszczonego węgla organicznego (RWO), absorbancji UV_{254} i barwy w pierwszej godzinie filtracji blisko 90%, które jednak z każdą godziną filtracji było coraz mniejsze do ok. 75% w 8 godzinie filtracji. Określono również współczynnik intensywności zjawiska foulingu membrany $\alpha=J/J_0$ (gdzie J – to objętościowy strumień permeatu w czasie, J_0 – strumień wody dejonizowanej), którego obliczona wartość wynosząca 0,80 wskazywała na obniżenie wydajności membrany. W wielu pozycjach literaturowych [3-6] oraz badaniach własnych [7-9] wykazano, iż zawarte w wodzie humusowe substancje organiczne w znacznym stopniu przyczyniają się do spadku wydajności membran mikro czy ultrafiltracyjnych. W związku z tym, aby zapobiegać temu niekorzystnemu zjawisku należy łączyć procesy membranowe z klasycznymi procesami uzdatniania wód. Reaktor z membraną zanurzeniową jest praktycznym urządzeniem, w którym obok filtracji membranowej można sekwencyjnie lub równocześnie prowadzić inne procesy, takie jak koagulacja, adsorpcja na węglu pylistym, wymiana jonowa, fotoutlenianie. W niniejszych badaniach do reaktora membranowego włączono proces wymiany jonowej na żywicy MIEX[®] poprzedzający proces ultrafiltracji. W takim układzie uzyskano wysoką efektywność usuwania zanieczyszczeń (rys. 2, 3) oraz stałą wydajność modułu membranowego (rys. 5) przez wiele godzin pracy. Praca reaktora membranowego realizowana była w systemie sekwencyjnym (30 min. MIEX[®]/120 min. UF) i hybrydowym (in-line).

Na rysunku 2 przedstawiono wyniki badań oczyszczania wody uzyskane podczas pracy reaktora w systemie sekwencyjnym. Proces prowadzono 3 dni, w tym proces MIEX[®]DOC trwał 17,5 godziny, natomiast ultrafiltracja 70 godzin.



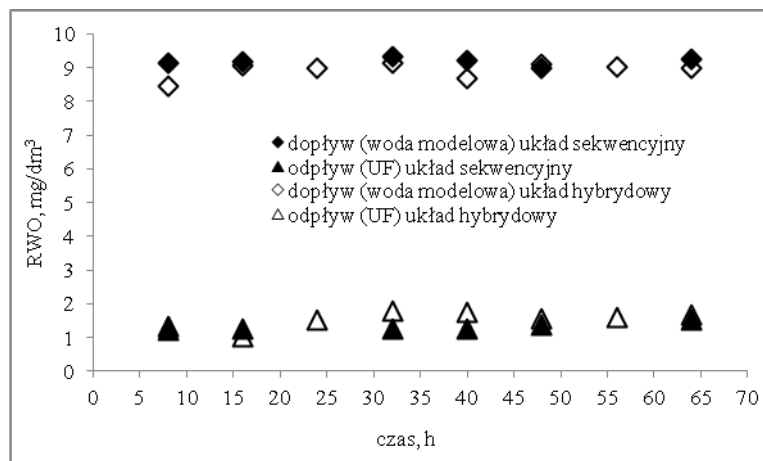
Rys. 2. Zmiany stężenia KF i KH w wodzie podczas pracy sekwencyjnej reaktora membranowego (A) RWO, (B) absorbanca UV₂₅₄, (C) barwa

Fig. 2. Changes the concentration of FA and HA in the water during the sequential membrane reactor operation (A) DOC, (B) absorbance UV₂₅₄, (C) color

Zaobserwowano bardzo stabilną i efektywną pracę reaktora membranowego, łączącego wymianę jonową i ultrafiltrację, podczas prowadzonego cyklu oczyszczania wody. W przypadku procesu MIEX[®]DOC stwierdzono pogorszenie efektywności oczyszczania wody po około 16 godzinach prowadzenia procesu (stopnie obniżenia mierzonych parametrów spadły z ok. 60-80% do ok. 30-60%), 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. Pogorszenie efektywności procesu wymiany jonowej wskutek wyczerpywania się żywicy MIEX[®] nie wpływało istotnie na pracę modułu membranowego, co jest bardzo korzystnym zjawiskiem. Żywicę w takim przypadku w łatwy sposób można odprowadzić z reaktora do regeneracji nie przerywając jego pracy, a co za tym idzie produkcji wody oczyszczonej. Zastosowanie takiej konfiguracji procesów zintegrowanych w jednym urządzeniu (reaktorze) zapewnia stałą jakość wody oczyszczonej, a ewentualne wahania efektywności procesu MIEX[®]DOC niwelowane są w procesie ultrafiltracji. Uzyskano znaczne usunięcie związków organicznych (substancji humusowych) z wody w procesie ultrafiltracji. Mierzone wskaźniki jakości wody, takie jak stężenie rozpuszczonego węgla organicznego, absorbancja UV₂₅₄ oraz barwa zostały obniżone o ok. 90%.

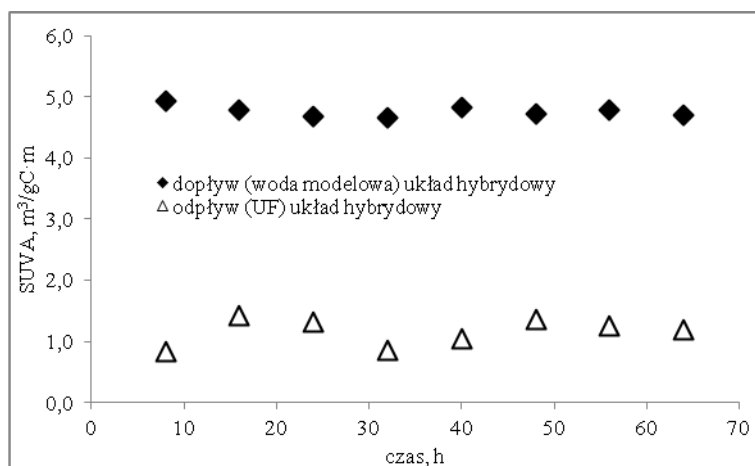
Oczyszczanie wody w reaktorze membranowym realizowano również w systemie hybrydowym (in-line), polegającym na równoczesnym prowadzeniu procesu MIEX[®]DOC z ultrafiltracją, tj. procesowi ultrafiltracji poddawano wodę surową zmieszaną z żywicą MIEX[®]. Na rysunku 3 porównano wyniki rozpuszczonego węgla organicznego uzyskane podczas pracy reaktora membranowego w systemie sekwencyjnym i hybrydowym. Wyniki badań wskazują na podobną efektywność pracy reaktora niezależnie od zastosowanego systemu (sekwencyjny, hybrydowy). Podobne rezultaty uzyskano w przypadku absorbancji i barwy, dla których współczynniki retencji wynosiły ponad 90%. Z uwagi jednak na ciągłą pracę procesu ultrafiltracji w systemie hybrydowym, a więc dostarczanie wody oczyszczonej bez przerw, które miały miejsce w systemie sekwencyjnym, układ hybrydowy uznano za korzystniejszy.

Rysunek 4 przedstawia zmiany parametru SUVA (absorbancja specyficzna w nadfiolecie UV₂₅₄/RWO) w wodzie surowej i oczyszczonej. Wartość parametru SUVA w wodzie surowej wynosiła około 5 m³/gC m, natomiast w wodzie oczyszczonej około 1 m³/gC m. Parametr SUVA jest wyznacznikiem obecności w wodzie substancji o charakterze hydrofobowym i hydrofilowym. Wartości SUVA poniżej 2 wskazują na obecność substancji hydrofilowych, niehumusowych, zaś powyżej 2 substancji hydrofobowych, humusowych [10]. Otrzymane wartości SUVA w oczyszczonej wodzie, wskazują na skuteczność usuwania kwasów fulwowych i humusowych, a więc substancji humusowych o strukturach aromatycznych i charakterze hydrofobowym (kwasy humusowe).



Rys. 3. Zmiany stężenia KF i KH w wodzie podczas pracy sekwencyjnej i hybrydowej reaktora membranowego (pomiar RWO)

Fig. 3. Changes the concentration of FA and HA in the water during the sequential and hybrid membrane reactor operation (analysis of DOC)

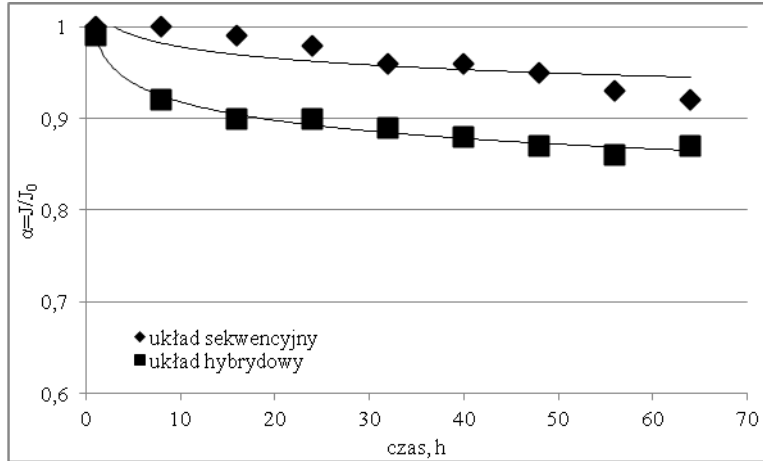


Rys. 4. Zmiany parametru SUVA podczas pracy reaktora w układzie hybrydowym

Fig. 4. Changes of the SUVA during of the hybrid system reactor operation

Istotną zaletą układów zintegrowanych/hybrydowych jest zmniejszenie zjawiska foulingu, czyli odkładania zanieczyszczeń w porach i na powierzchni membran. Otrzymane współczynniki blokowania membrany po 64 godzinach pracy wynosiły 0,88 i 0,92, co świadczy o niewielkiej intensywności zjawiska foulingu, pomimo tego że usuwane substancje (KH i KF) w dużej mierze mogą

przyczyniać się do występowania tego niekorzystnego zjawiska. W reaktorze membranowym cyklicznie włączane było płukanie wsteczne (backwashing) otrzymanym permeatem, jak również wprowadzane powietrze do reaktora powodowało ruch kapilar w module, co z pewnością dodatnio wpływało na eksploatację modułu membranowego.



Rys. 5. Zmiany właściwości transportowych membrany podczas pracy reaktora w układzie sekwencyjnym i hybrydowym

Fig. 5. Changes the membrane transport properties during of the sequential and hybrid system reactor operation

4. Wnioski

Przeprowadzone badania oczyszczania wody modelowej w hybrydowym reaktorze membranowym pozwalają stwierdzić, iż testowany reaktor z ultrafiltracyjną membraną zanurzeniową, do którego dodawano żywicę MIEX[®], nadaje się do praktycznego zastosowania w technologii uzdatniania wody. W takiej konfiguracji uzyskano skuteczne usuwanie poszczególnych frakcji zanieczyszczeń organicznych (substancje humusowe) na poziomie 90% oraz nieznaczne zmniejszenie wydajności modułu membranowego przez wiele godzin prowadzenia procesu oczyszczania wody (współczynnik blokowania membrany na poziomie 0,90). Membrana ultrafiltracyjna w 100% zapewniła zatrzymanie ziaren żywicy w reaktorze, zapobiegając ich ewentualnym stratom i oddzielając je od czystej wody. Eksploatacja reaktora membranowego, do którego dodawana jest żywica MIEX[®], pozwala na łatwą wymianę zużytej żywicy na świeżą, dzięki wbudowanym składnikom magnetycznym w strukturę ziaren żywicy, umożliwiającym na szybką ich aglomerację. Stwierdzono, iż pogorszenie efektywności usuwania zanieczyszczeń w procesie MIEX[®]DOC nie wpływało istotnie na pracę zanurzeniowego modułu membranowego.

Podziękowania

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

Literatura

- [1] 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.
- [2] www.miexresin.com [dostęp: 10 kwietnia 2013].
- [3] Li CH – W., Chen Y – S.: Fouling of UF membrane by humic substance: Effects of molecular weight and powder – activates carbon (PAC) pre – treatment, *Desalination*, no 170, 2004, pp. 59 – 67.
- [4] Yoon Y., Amy G., Cho J., Her N.: Effects of retained natural organic matter (NOM) on NOM rejection and membrane flux decline with nanofiltration and ultrafiltration, *Desalination*, no 173, 2005, pp. 209 – 221.
- [5] Laine J., Campos C., Baudin I., Janex M.: Understanding membrane fouling: A review of over a decade of research, w: *Proceedings of “Membranes in Drinking and Industrial Water Production MDIW 2002”*, Mulheim an der Ruhr, Germany, no 37a, 2002, pp. 351 – 361.
- [6] Lee N., Amy G., Lozier J.: Understanding natural organic matter fouling in low-pressure membrane filtration, *Desalination*, no 178, 2005, pp. 85-93.
- [7] Rajca M., Bodzek M.: Wpływ naturalnych substancji organicznych w wodzie powierzchniowej na fouling w procesie ultrafiltracji, *Monografia Komitetu Inżynierii Środowiska PAN*, nr 58, 2009, s. 251-258.
- [8] Rajca M., Bodzek M., Konieczny K.: Application of mathematical models to the calculation of ultrafiltration flux in water treatment, *Desalination*, no 239, 2009 pp. 100-110.
- [9] Rajca M.: NOM fouling mechanism during ultrafiltration, *Architecture, Civil Engineering, Environment*, no 4 (1), 2011, pp. 113-119.
- [10] Pikkarainen A.T., Judd S.J., Jokela J., Gillberg L.: Pre-coagulation for mikrofiltration of an upland surface water, *Water Research*, no 38, 2004, pp. 455-465.

HYBRID SYSTEM ION EXCHANGE – ULTRAFILTRATION IN WATER TREATMENT IN MEMBRANE REACTOR

Summary

Membrane reactors with submerged capillary modules are practical technology for water treatment. This paper presents a investigation on removal of natural organic compounds (humic and fulvic acids) in the hybrid membrane reactor, in which the ion exchange MIEX[®]DOC and ultrafiltration processes was performed. The flowing membrane reactor equipped with module ZeeWeed 1 (ZW1) was operated at vacuum. MIEX[®] resin by Orica Watercare and immersed ultrafiltration (UF) polyvinylidene fluoride (PVDF) capillary module by GE Power&Water were

used. The impact of MIEX[®] resin on the module performance, while both processes combined in one device (reactor), basing on the effectiveness of simulated water treatment as well as membrane fouling decrease was evaluated. It was highly effective for removing organic compounds, i.e. reducing the concentration of dissolved organic carbon, UV₂₅₄ absorbance, color by 90% and SUVA parameter (specific ultraviolet absorbance UV₂₅₄/DOC) by 1 m³/gC·m. It was shown that the investigated reactor with the submerged ultrafiltration membrane into which MIEX[®] resin was added could be practically used in water treatment technology as it assured effective water purification as well as membrane module operation improvement. Moreover, the compactness of the device enables the simple modernization of especially small water treatment plants.

Keywords: MIEX[®]DOC process, treatment water, ultrafiltration, membrane reactor.

DOI: 10.7862/rb.2013.40

Przesłano do redakcji w lipcu 2013 r.

Przyjęto do druku we wrześniu 2013 r.