

Małgorzata Kabsch-Korbutowicz, Katarzyna Majewska-Nowak

Zastosowanie zintegrowanych procesów membranowych do usuwania substancji organicznych z wody

Niezadowolająca jakość wód naturalnych oraz rosnące wymagania stawiane wodzie przeznaczonej do spożycia powodują, że do układów technologicznych oczyszczania wody coraz częściej włącza się zaawansowane procesy separacyjne. Różnorodność zanieczyszczeń występujących w ujmowanych wodach powoduje, że ich tradycyjne oczyszczanie często jest mało skuteczne. Stąd też, w ostatnich latach, coraz powszechniejsze staje się stosowanie do oczyszczania wody zintegrowanych układów membranowych [1]. Procesy membranowe w rozbudowanych układach technologicznych mogą pełnić rolę doczyszczania wody, która została wcześniej oczyszczona za pomocą klasycznych metod klarowania (koagulacja, sedymentacja, filtracja) lub bardziej zaawansowanych (koagulacja, sedymentacja i filtracja w połączeniu z adsorpcją na węglu aktywnym i ozonowaniem). Techniki membranowe mogą też pełnić funkcję wstępnego oczyszczania wody przed jej dalszym oczyszczaniem zarówno metodami konwencjonalnymi, jak i membranowymi [2–5].

Niskociśnieniowe procesy membranowe (mikrofiltracja, ultrafiltracja) wykorzystywane są w praktyce do usuwania mikroorganizmów i zmniejszania mętności oraz – w mniejszym stopniu – intensywności barwy wody, przy czym bardziej preferuje się proces ultrafiltracji, jako skuteczniejszy w eliminowaniu wirusów i mniej podatny na blokowanie membran (fouling). Ze względu na to, iż niskociśnieniowe procesy membranowe w niewystarczającym stopniu usuwają z wody substancje organiczne (zwłaszcza frakcje małocząsteczkowe), poprzedza się je koagulacją lub adsorpcją na węglu aktywnym [6]. Takie rozwiązanie przyczynia się nie tylko do zwiększenia skuteczności usuwania naturalnych substancji organicznych i syntetycznych związków organicznych z wody, ale również zapobiega intensywnemu blokowaniu membran. Procesy koagulacji i adsorpcji mogą być realizowane w wydzielonych urządzeniach przed filtracją membranową lub poprzez bezpośrednie dawkowanie do oczyszczanej wody odpowiedniego koagulantu lub pylistego węgla aktywnego. W tym ostatnim rozwiązaniu (in-line) zawiesziny kłaczków pokoagulacyjnych lub cząstki węgla aktywnego są separowane od oczyszczonej wody przez membrany mikro- lub ultrafiltracyjne. Stwierdzono, że przy odpowiednim doborze modułów membranowych i właściwej eksploatacji instalacji membranowej, dawkowanie

pylistego węgla lub koagulantu nie wpływa znacząco na wydajność membran [7], jednakże przyczynia się do zwiększenia jednostkowych kosztów oczyszczania wody (w porównaniu z metodami konwencjonalnymi) o około 20% [5]. Wzrost kosztów związany jest ze zwiększonym zapotrzebowaniem na energię oraz utrudnioną regeneracją adsorbentu. Możliwe jest również wprowadzenie procesu koagulacji lub adsorpcji w ciąg technologiczny membranowego oczyszczania wody w formie układu hybrydowego. Ten wariant wymaga zastosowania reaktorów z membranami zanurzonymi, do których dawkowany jest koagulant lub adsorbent. Etap separacji membranowej przebiega wówczas w tym samym urządzeniu co proces koagulacji lub adsorpcji.

Na świecie pracuje wiele zintegrowanych instalacji do oczyszczania wody przeznaczonej do spożycia w oparciu o niskociśnieniowe procesy membranowe. Głównym powodem włączenia mikrofiltracji lub ultrafiltracji w ciąg konwencjonalnego oczyszczania wody była obecność bakterii z rodzaju *Giardia* i *Cryptosporidium* w wodzie surowej. Przykładem zintegrowanej instalacji, w której z powodzeniem zastosowano mikrofiltrację jest zakład oczyszczania wody w San Patricio (Texas, USA) o wydajności 30 tys. m³/d [8]. Zakład pracuje od 2000 r. i oczyszcza wodę powierzchniową z rzeki Neueces i jeziora Texana. Ujmowane wody charakteryzują się znaczną mętnością, dużą zawartością ogólnego węgla organicznego, podwyższoną twardością i zasadowością. Podwyższona temperatura wody (10÷27°C) sprzyja intensywnemu rozwojowi glonów przez cały rok. W związku z tym w fazie wstępnego oczyszczania dodaje się do wody siarczany miedzi oraz dwutlenek chloru, co pomaga hamować rozwój mikroorganizmów w wodzie. Konwencjonalne oczyszczanie wody obejmuje koagulację związkami glinu, flokulację i sedymentację. Po filtracji membranowej, prowadzonej z zastosowaniem mikrofiltracyjnych włókien kapilarnych, woda jest chlorowana. Ciekawym przykładem jest zakład wodociągowy w Capparral (Arizona, USA) pracujący od 2005 r., w którym zastosowano zanurzone moduły ultrafiltracyjne firmy Zenon [8]. Zakład ujmuje i oczyszcza wodę powierzchniową w ilości 115 tys. m³/d. Ciąg technologiczny oczyszczania wody obejmuje koagulację solami żelaza, ultrafiltrację, ozonowanie oraz adsorpcję na węglu aktywnym. Układ zapewnia usunięcie zawieszin i substancji powodujących mętność wody, ograniczenie zawartości OWO do ilości uniemożliwiającej powstawanie THM, usunięcie arsenu i metyloizoborneolu (MIB – substancja produkowana przez mikroorganizmy, która nadaje wodzie nieprzyjemny zapach).

Dr hab. inż. M. Kabsch-Korbutowicz, dr hab. inż. K. Majewska-Nowak: Politechnika Wroclawska, Wydział Inżynierii Środowiska, Zakład Technologii Oczyszczania Wody i Ścieków, Wybrzeże S. Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław, malgorzata.kabsch-korbutowicz@pwr.wroc.pl, katarzyna.majewska-nowak@pwr.wroc.pl

Niskociśnieniowe procesy membranowe stosuje się także do oczyszczania wód podziemnych. Zakład wodociagowy w Clay Lane (Wielka Brytania) o wydajności 160 tys. m³/d zaopatruje w wodę północno-zachodnią część Londynu [8]. Również w przypadku tego zakładu głównym powodem modernizacji sposobu oczyszczania wody było wykrycie bakterii z rodzaju *Cryptosporidium*. Ujmowana woda charakteryzuje się małą mętnością (0,5 NTU), chociaż podczas opadów mętność wody zwiększa się do 2 NTU. Wstępne przygotowanie wody przed procesem ultrafiltracji jest stosunkowo rozbudowane i obejmuje ozonowanie w celu utlenienia pestycydów (atrazyny i diuronu) oraz jako czynnik dezynfekcyjny, adsorpcję w kolumnach z węglem aktywnym i ponowną dezynfekcję chlorem do uzyskania zawartości chloru pozostałego na wejściu do instalacji ultrafiltracji około 0,2–0,4 gCl₂/m³. Nie stosuje się dodatkowej dezynfekcji wody, gdyż wcześniejsza dezynfekcja w połączeniu z filtracją membranową jest wystarczająca, natomiast do oczyszczonej wody dawkowany jest kwas fosforowy w celu zabezpieczenia przed korozją. Wprowadzenie dwustopniowej ultrafiltracji z recykulacją koncentratu z pierwszego stopnia i popłuczyn z regeneracji kolumn z węglem aktywnym pozwala na pracę instalacji z 99% odzyskaniem wody.

W Minneapolis (USA) od 2001 r. pracuje jedna z największych zintegrowanych instalacji do ultrafiltracji [8]. Zakład wodociagowy w Columbia Heights o wydajności 265 tys. m³/d pobiera wodę bezpośrednio z rzeki Missisipi, która jest znacznie zanieczyszczona spływami z pól, ściekami bytowo-gospodarczymi i wodami chłodniczymi. Zła jakość ujmowanej wody, przede wszystkim pod względem bakteriologicznym, wymusiła konieczność modernizacji instalacji. Zaraz po ujęciu do wody surowej dodawany jest pylisty węgiel aktywny, a następnie woda poddawana jest dekarbonizacji wapnem, podczas której dodawane są również sole glinowo-potasowe. Do zmiękzonej wody dodawany jest ponownie pylisty węgiel aktywny, a następnie woda poddawana jest rekarbonizacji, po której prowadzona jest koagulacja chlorkiem żelaza, flokulacja i sedymentacja. W czasie koagulacji dawkowany jest chlor i ciekły amoniak, jako część etapu dezynfekcji. Wstępnie zmiękczona i oczyszczona woda charakteryzuje się zmniejszoną twardością (19–90 gCaCO₃/m³), względnie małą mętnością (1,8–8,0 NTU) i zawartością OWO (5–8 gC/m³). Tak przygotowana woda kierowana jest do modułów ultrafiltracyjnych. Końcowe oczyszczenie wody polega na dawkowaniu fluoru, polifosforanów oraz ciekłego amoniaku i chloru.

Kolejny rozbudowany zintegrowany układ oczyszczania wody o wydajności 35 tys. m³/d pracuje w Bexar Met (USA) [9]. Zastosowano w nim dwukrotne dawkowanie pylistego węgla aktywnego w celu zwiększenia stopnia usunięcia mikrozanieczyszczeń, zaś głównym celem klarowania wody w połączeniu z ultrafiltracją było zmniejszenie mętności wody z nawet 2000 NTU do około 0,01–0,06 NTU. Instalacja pracuje od 2000 r., a przyczyną wprowadzenia techniki membranowej w ciąg oczyszczania było wykrycie w ujmowanej wodzie bakterii z rodzaju *Cryptosporidium*. Jeszcze bardziej skomplikowany układ technologiczny zaprojektowano w zakładzie oczyszczania wody w Vigneux we Francji [4]. Zakład o wydajności 55 tys. m³/d pobiera wodę z Sekwany, która charakteryzuje się dużymi wahaniami temperatury (od 1°C do 28°C) i mętności (od 5 NTU do 150 NTU) oraz umiarkowaną zawartością OWO (3–5 gC/m³). Kolejne etapy oczyszczania

wody to koagulacja, sedymentacja, adsorpcja w kolumnach z węglem aktywnym, ozonowanie, dawkowanie pylistego węgla aktywnego, ultrafiltracja i chlorowanie. Taki układ pozwala na zmniejszenie zawartości OWO o 70–75% i naturalnych substancji organicznych o około 90%. Jednocześnie woda oczyszczona została pozbawiona nieprzyjemnego zapachu spowodowanego obecnością pochodnych fenoli, siarczków i metyloizoborneolu.

Niskociśnieniowe techniki membranowe mogą być również stosowane jako etapy wstępnego przygotowania wody przed procesami nanofiltracji lub odwróconej osmozy, zastępując konwencjonalne sposoby oczyszczania, natomiast wysokociśnieniowe procesy membranowe, chociaż charakteryzują się stosunkowo małą wydajnością i podwyższonym zużyciem energii, nadają się doskonale do odsalania i zmiękczania wody, usuwania mikrozanieczyszczeń (pestycydy, THM, WWA, ftalany, hormony płciowe itp.) i innych substancji zwiększających intensywność barwy wody oraz powodujących jej nieodpowiedni smak i zapach. Właściwe wstępne oczyszczenie wody przed procesami nanofiltracji lub odwróconej osmozy gwarantuje niezawodną pracę instalacji membranowych, przy dużej skuteczności usuwania zanieczyszczeń.

Jedną z pierwszych instalacji nanofiltracyjnych zastosowano w zakładzie oczyszczania wody w Méry-sur-Oise we Francji [10]. Zakład o wydajności 140 tys. m³/d, ujmujący wodę z Sekwany, zaopatruje północną część Paryża. Głównym powodem modernizacji starego zakładu były regularne kłopoty z utrzymaniem zawartości OWO poniżej 2,5 gC/m³ oraz nieodpowiednia jakość bakteriologiczna wody. Włączenie nanofiltracji w ciąg technologiczny umożliwiło otrzymanie wody o odpowiedniej jakości. Zawartość pestycydów została ograniczona z 1 mg/m³ (w wodzie surowej) do 0,1 mg/m³, a OWO z wartości ponad 10 gC/m³ do około 0,7 gC/m³. Poprawił się też smak wody, gdyż zmniejszyło się zapotrzebowanie wody na chlor. W celu zapewnienia prawidłowej pracy modułów nanofiltracyjnych zastosowano rozbudowane wstępne przygotowanie wody obejmujące koagulację z zastosowaniem PAX i polielektrolitów, sedymentację, ozonowanie, ponowne dawkowanie PAX, filtrację przez złożo antracytowo-piaskowe i mikrofiltrację. Instalacja nanofiltracyjna z modułami spiralnymi pozwala na 85% odzyskanie wody przy ciśnieniu 1 MPa. Końcowe oczyszczenie wody obejmuje jej odgazowanie, dezynfekcję promieniami nadfioletowymi i korektę pH.

Zastosowanie procesu nanofiltracji, jako metody zmiękczania wody, ma wiele zalet w stosunku do klasycznych sposobów ograniczania twardości wody (możliwość 90% odzyskiwania wody, możliwość mieszania wody oczyszczonej z wodą surową, co przyczynia się do zmniejszenia kosztów procesu, łatwiejsze zagospodarowanie koncentratu, który charakteryzuje mniejsza zawartość soli, brak problemów z usuwaniem osadów, większa elastyczność na sezonowe zmiany jakości wody surowej, zatrzymywanie bakterii i wirusów, zmniejszenie zapotrzebowania wody na chlor). Na ogół zmiękczanie membranowe stosuje się w przypadku wód podziemnych, które charakteryzują się raczej stabilnym składem. Od kilkunastu lat w Palm Beach na Florydzie (USA) pracuje nanofiltracyjna instalacja o wydajności 35 tys. m³/d zmiękczająca wodę podziemną [11]. Wstępne oczyszczenie wody obejmuje dawkowanie kwasu siarkowego i antyskalantu w celu zminimalizowania wytrącania węglanów i siarczanów. Właściwy proces nanofiltracji poprzedza mikrofiltracja, której zadaniem jest usuwanie drobnych zawiesin. Woda oczyszczona jest

odgazowywana (usuwanie H_2S i CO_2), natomiast przed wprowadzeniem do sieci wodociągowej zmiękczone woda jest dezynfekowana poprzez chloraminowanie. Prowadzi się też korektę pH za pomocą NaOH. Instalacja umożliwia 85% odzyskanie wody.

Obecnie największa instalacja odsalająca wodę morską metodą odwróconej osmozy pracuje w Ashkelon (Izrael) [12]. Zakład o wydajności 330 tys. m^3/d ujmuje wodę morską o zasoleniu $40 g/dm^3$ i zaopatruje w wodę do spożycia większe miasta na południu kraju. W celu zapewnienia prawidłowej pracy modułów membranowych ujmowana woda kierowana jest do sekcji wstępnego oczyszczania obejmującego koagulację, filtrację przez złoża antracytowo-piaskowe i mikrofiltrację. Część membranowa instalacji jest mocno rozbudowana, gdyż składa się aż z czterech stopni odsalania. Takie rozwiązanie podyktowane było koniecznością usunięcia związków boru z wody morskiej, co wymaga zwiększenia pH wody morskiej do około 9,5. Otrzymana woda zawiera sole rozpuszczone w ilości około $80 g/m^3$ i związki boru poniżej $0,4 gB/m^3$. W związku z tym końcowe przygotowanie wody, poza dezynfekcją i korektą pH, polega też na jej remineralizacji metodą filtracji przez złoża zawierające węglan wapnia. Końcowa zawartość substancji rozpuszczonych w wodzie kierowanej do odbiorców wynosi około $300 g/m^3$.

Pomimo coraz powszechniejszego stosowania zintegrowanych procesów membranowych do oczyszczania wód naturalnych, w tym do usuwania naturalnych substancji organicznych, ciągle trwają prace nad ich optymalizacją oraz poszukiwaniem nowych procesów. Analiza doniesień literaturowych oraz wcześniejsze badania własne [13] pokazują, że takim nowym procesem może być połączenie wymiany jonowej z ultrafiltracją. Celem przeprowadzonych badań było porównanie skuteczności usuwania z wody naturalnych substancji organicznych w czterech procesach zintegrowanych – sekwencyjna koagulacja/ultrafiltracja, in-line koagulacja/ultrafiltracja, sekwencyjna wymiana jonowa/ultrafiltracja oraz symultaniczna wymiana jonowa/ultrafiltracja (proces hybrydowy). Określono wpływ dawki koagulantu i żywicy jonowymiennej oraz sposobu prowadzenia procesu na zmianę właściwości transportowych membran oraz końcową jakość wody.

Materiały i metody badawcze

Badania mające na celu określenie skuteczności oczyszczania wody w samodzielnym procesie ultrafiltracji oraz w procesach zintegrowanych przeprowadzono z wykorzystaniem płaskich membran firmy Microdyn Nadir wytworzonych z regenerowanej celulozy o granicznej rozdzielczości (cut-off) 30 kDa. Przedmiotem badań był roztwór modelowy przygotowany ze zdechlorowanej wody wodociągowej i wody zawierającej naturalne substancje organiczne (woda z Wielkiego Torfowiska Batorowskiego w Górach Stołowych). Intensywność barwy roztworu modelowego wynosiła $55 gPt/m^3$, absorbancja w UV_{254nm}^{1m} – 35,5, a zawartość rozpuszczonego węgla organicznego – $8,3 gC/m^3$.

Koagulację wody przeprowadzono przy użyciu siarczanu glinu $Al_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O$ ($14,3 \leq n \leq 15$) wytwarzanego przez Zakłady Chemiczne „Złotniki” we Wrocławiu. Żywica anionowymienna MIEX[®] dawkowana była do wody w postaci zawiesiny uzyskanej z żywicy dostarczonej przez firmę Orica Watercare zalanej wodą redestylowaną. Przed każdym cyklem badawczym żywica została przeprowadzona w formę chlorkową przy użyciu 12% roztworu NaCl.

W procesie filtracji membranowej wykorzystano instalację z komorą Amicon 8400, która została szczegółowo omówiona w pracy [13]. Właściwości separacyjne i transportowe membran określono przy ciśnieniu transmembra-nowym 0,1 MPa.

Proces koagulacji zanieczyszczeń prowadzono dawku-jąc koagulant w ilości $25 g/m^3$, $40 g/m^3$ i $50 g/m^3$ do wody podczas szybkiego mieszania prowadzonego przez 3 min, po którym następowała 20-min. flokulacja, a następnie 1-godz. sedymentacja.

Testy naczyniowe usuwania substancji organicznych w procesie MIEX[®]DOC przeprowadzono dawku-jąc do wody żywicę MIEX[®] w ilościach $2,5 cm^3/dm^3$, $5 cm^3/dm^3$, $10 cm^3/dm^3$, $15 cm^3/dm^3$ i $20 cm^3/dm^3$. Wodę z żywicą mieszano przez 20 min z intensywnością zapewniającą utrzymanie żywicy w stanie zawieszonym, po czym poddawano ją 30-min. sedymentacji.

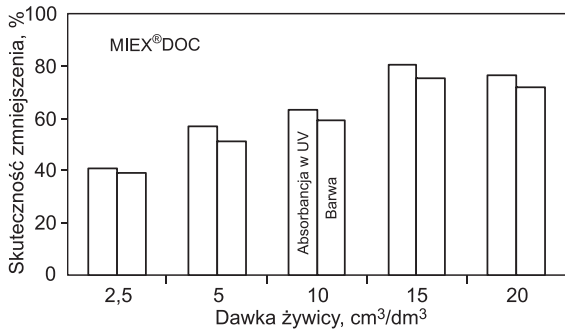
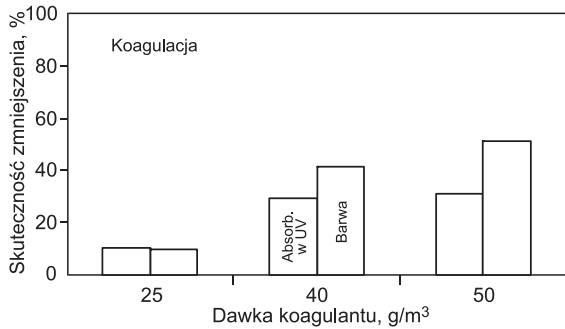
Zintegrowany proces koagulacja/ultrafiltracja w wa-riancie sekwencyjnym przeprowadzono poddając wodę najpierw koagulacji objętościowej i sedymentacji, po której sklarowaną wodę poddano ultrafiltracji. W przypadku oczyszczania wody w układzie in-line koagulacja/ultrafil-tracja, woda po flokulacji wraz z zawiesinami pokoagu-lacyjnymi podawana była na membrany. Sekwencyjny proces MIEX[®]DOC/ultrafiltracja realizowano poddając wodę oczyszczaniu w procesie MIEX[®]DOC, a następnie sklarowaną wodę podawano na membrany ultrafiltracyjne. Badania mające na celu ocenę skuteczności hybrydowe-go (symultanicznego) procesu MIEX[®]DOC/ultrafiltracja przeprowadzono dawku-jąc żywicę MIEX[®] bezpośrednio do komory ultrafiltracyjnej Amicon 8400.

Zawartość naturalnych substancji organicznych w prób-kach wody charakteryzowano poprzez spektrofotometrycz-ny pomiar intensywności barwy ($\lambda=350 nm$) oraz absorbanc-ji w nadfiolecie ($\lambda=254 nm$). Wielkość mas cząsteczkowych naturalnych związków organicznych określono z wykorzy-staniem metody chromatografii wykluczenia (SEC). Szczegółowy opis metody analizy przedstawiono w pracy [14].

Wyniki badań

Przeprowadzone badania wstępne nad oceną sku-teczności usuwania naturalnych substancji organicznych w procesie koagulacji przy użyciu siarczanu glinu oraz w procesie wymiany jonowej z zastosowaniem żywicy MIEX[®] pokazały, że skuteczność obydwu procesów zale-żała istotnie od dawek reagentów. Analiza danych przed-stawionych na rysunku 1 wykazała, że w badanym zakresie dawek koagulantu skuteczność zmniejszenia intensywno-ści barwy nie przekraczała 51%, zaś stopień zmniejszenia absorbancji w nadfiolecie nie był większy niż 31%. Lepszą skuteczność stwierdzono w przypadku oczyszczania wody z użyciem żywicy MIEX[®]. Stopień zmniejszenia inten-sywności barwy przy dawce żywicy $2,5 cm^3/dm^3$ wynosił 38,9% i zwiększył do 83,2% przy dawce $20 cm^3/dm^3$. Ana-logicznie stopień zmniejszenia absorbancji w nadfiolecie zmienił się w przedziale $41,0 \div 87,7\%$.

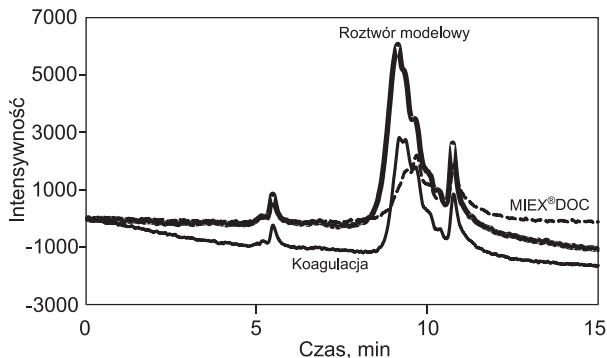
Przeprowadzona metodą chromatografii wykluczenia analiza rozkładu mas cząsteczkowych związków orga-nicznych występujących w roztworze modelowym oraz w wodzie po koagulacji (dawka $40 g/m^3$) oraz po wymianie jonowej (dawka $15 cm^3/dm^3$) wykazała (rys. 2), że w pro-cesie koagulacji skuteczniej, niż ma to miejsce w procesie wymiany jonowej, usuwane były makrocząsteczki o du-żej masie. Wymiana jonowa z większą skutecznością niż



Rys. 1. Skuteczność usuwania substancji organicznych z wody w procesie koagulacji i wymiany jonowej

Fig. 1. Efficiency of natural organic matter removal from water by coagulation and ion exchange process

koagulacja pozwoliła na wyeliminowanie składników o małej masie cząsteczkowej. Potwierdzeniem tych analiz był stwierdzony (rys. 1) większy stopień ograniczenia intensywności barwy niż absorpcji w nadfiolecie – za intensywność barwy odpowiedzialne są wysokocząsteczkowe frakcje naturalnych substancji organicznych.

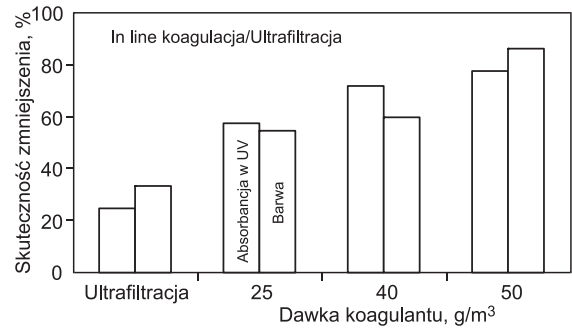
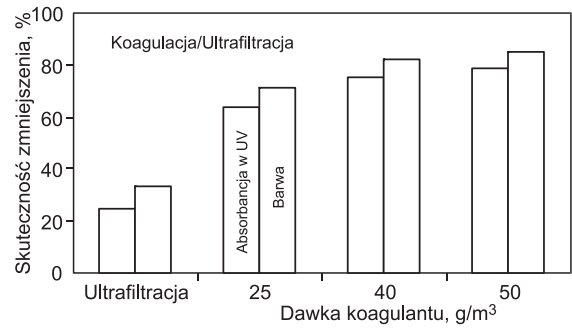


Rys. 2. Rozkład mas cząsteczkowych związków organicznych

Fig. 2. Molecular mass distribution of organic compounds

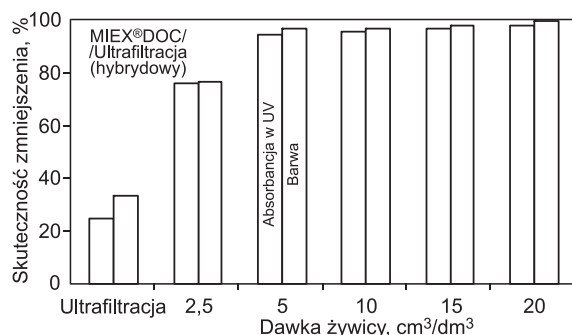
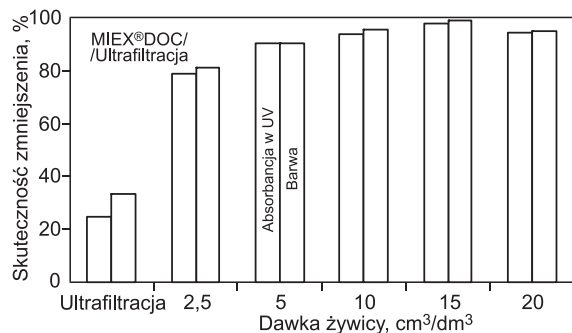
Skuteczność usuwania z wody makrocząstek organicznych w procesie ultrafiltracji na membranie o granicznej rozdzielczości 30 kDa była mała – uzyskano 33% zmniejszenie intensywności barwy i ok. 25% zmniejszenie absorpcji w nadfiolecie. Wynikało to z faktu, że naturalne substancje organiczne obecne w oczyszczanym roztworze stanowiły mieszaninę substancji o różnorodnych masach cząsteczkowych, a – jak wykazano metodą chromatografii wykluczenia – dominujący udział w niej miała frakcja o masie cząsteczkowej poniżej 30 kDa.

Znaczącą poprawę skuteczności oczyszczania wody uzyskano w przypadku zastosowania układów zintegrowanych. Jak pokazano na rysunkach 3 i 4, niezależnie od sposobu realizacji procesów zintegrowanych jakość wody oczyszczonej była znacznie lepsza niż stwierdzona w przypadku samodzielnych procesów filtracji membranowej, koagulacji bądź wymiany jonowej. Stwierdzono także, że



Rys. 3. Skuteczność usuwania substancji organicznych z wody w procesie zintegrowanym koagulacja/ultrafiltracja

Fig. 3. Efficiency of natural organic matter removal from water by the integrated coagulation/ultrafiltration process

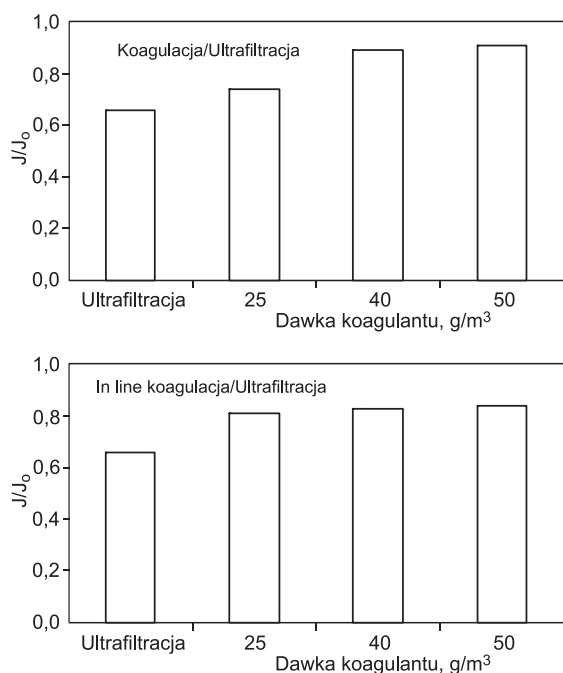


Rys. 4. Skuteczność usuwania substancji organicznych z wody w procesie zintegrowanym wymiana jonowa/ultrafiltracja

Fig. 4. Efficiency of natural organic matter removal from water by the integrated ion exchange/ultrafiltration process

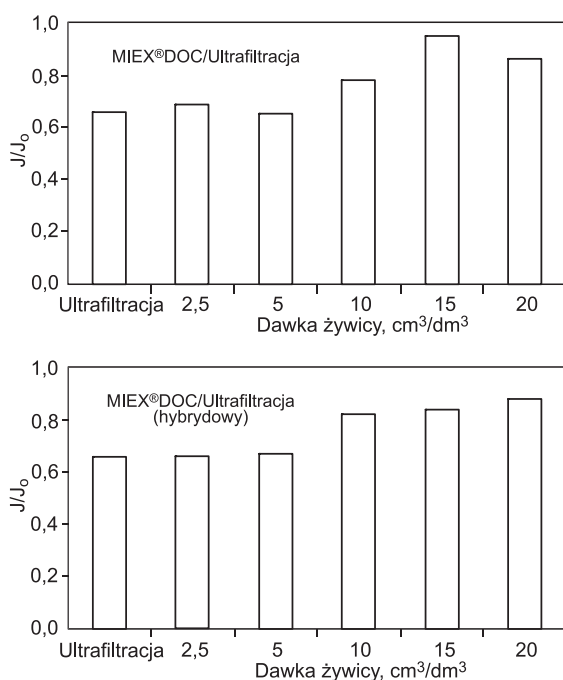
niezależnie od sposobu realizacji analizowanych procesów zintegrowanych, stopień oczyszczenia wody był porównywalny.

Dokonując porównania skuteczności oczyszczania wody w procesie zintegrowanym koagulacja/ultrafiltracja oraz MIEX®DOC/ultrafiltracja stwierdzono, że lepszą skuteczność oczyszczania wody uzyskano łącząc proces wymiany jonowej z filtracją przez membranę. Wynika to przede wszystkim z faktu, iż w procesie wymiany jonowej preferencyjnie usuwane były substancje o małej masie cząsteczkowej, zaś membrana zatrzymywała frakcje



Rys. 5. Zmiana właściwości transportowych membran w zintegrowanym procesie koagulacja/ultrafiltracja

Fig. 5. Variations in the transport properties of the membranes in the course of the integrated coagulation/ultrafiltration process



Rys. 6. Zmiana właściwości transportowych membran w zintegrowanym procesie wymiana jonowa/ultrafiltracja

Fig. 6. Variations in the transport properties of the membranes in the course of the integrated ion exchange/ultrafiltration process

wielkocząsteczkowe. W przypadku połączenia koagulacji z ultrafiltracją przez membranę o granicznej rozdzielczości 30kDa, w roztworze nadal pozostały małowcząsteczkowe frakcje naturalnych substancji organicznych.

Integracja ultrafiltracji z koagulacją lub wymianą jonową pozwoliła też na częściowe ograniczenie zjawiska blokowania membran powodującego ograniczenie wydajności hydraulicznej membran. Analizując wartości względnej przepuszczalności membran J/J_0 (J – strumień badanego roztworu, J_0 – strumień wody destylowanej) zestawione na rysunkach 5 i 6 stwierdzono ok. 10÷20% wzrost wydajności

hydraulicznej membran w porównaniu do stwierdzonego podczas samodzielnego procesu ultrafiltracji. Zaobserwowano też, że zwiększenie dawki koagulantu lub żywicy jonowymiennej skutkowało wzrostem względnej przepuszczalności membran. Stwierdzono też nieznacznie większe ograniczenie intensywności blokowania membran podczas obydwu procesów zintegrowanych w przypadku ich realizacji w sposób sekwencyjny, tj. gdy na membranę podawano roztwór pozbawiony kłaczków pokoagulacyjnych lub żywicy jonowymiennej.

Podsumowanie

Badania nad przydatnością zintegrowanych procesów membranowych, będących połączeniem koagulacji i ultrafiltracji oraz wymiany jonowej i ultrafiltracji wykazały, że układy te znacznie skuteczniej usuwały naturalne substancje organiczne z wody, niż miało to miejsce w każdym z procesów jednostkowych samodzielnie. Połączenie filtracji membranowej z innymi procesami pozwoliło także na zmniejszenie intensywności zjawiska blokowania membran. Wykazano, że sposób realizacji procesu zintegrowanego – sekwencyjnie bądź hybrydowo – nie miał istotnego wpływu na jakość wody oczyszczonej oraz intensywność blokowania membran. Biorąc pod uwagę fakt, że pominięcie w analizowanych układach zintegrowanych etapu sedimentacji (kłaczków pokoagulacyjnych lub żywicy jonowymiennej) zmniejsza wielkość instalacji, wydaje się, że układy takie mogą mieć dobre zastosowanie w zakładach oczyszczania wody.

Praca została częściowo wykonana w ramach projektów badawczych nr N N523 416335 i N N523 424637, sfinansowanych przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

LITERATURA

1. W. ADAMSKI, K. MAJEWSKA-NOWAK: Zastosowanie reaktorów wielofunkcyjnych do oczyszczania wody. *Ochrona Środowiska* 2010, vol. 32, nr 1, ss. 3–8.
2. K. KONIECZNY, M. RAJCA, M. BODZEK, A. KWIECIŃSKA: Water treatment using hybrid method of coagulation and low pressure membrane filtration. *Environment Protection Engineering* 2009, Vol. 35, No. 1, pp. 5–23.
3. M. BODZEK, K. KONIECZNY: Wykorzystanie procesów membranowych w uzdatnianiu wody. Projprzem-EKO, Bydgoszcz 2005.
4. J. MALLEVIALLE, P.E. ODENDAAL, M.R. WIESNER: Water Treatment Membrane Processes. AWWA Research Foundation, McGraw-Hill, 1996.
5. A.B. KOŁTUNIEWICZ, E. DRIOLI: Membranes in Clean Technologies. Theory and Practice. Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KG&A, Weinheim 2008.
6. M. RAJCA, M. BODZEK, K. KONIECZNY: Modelowanie wydajności ultrafiltracji i mikrofiltracji w oczyszczaniu wód naturalnych w układzie hybrydowym z koagulacją. *Ochrona Środowiska* 2008, vol. 30, nr 1, ss. 13–20.
7. A.G. SUNDERLAND: Comparative study of different MF and UF membranes for drinking water production. *Desalination* 1998, Vol. 117, pp. 189–196.
8. J.R. PRESSDEE, S. VEERAPANENI: Integration of Membrane Filtration into Water Treatment Systems. AWWA Research Foundation 2006.
9. Membrane Processes in Drinking Water Treatment. Microfiltration (MF) and Ultrafiltration (UF). Suez Environnement. http://water-environment.vin.bg.ac.rs/presentations/banja/Glucina/5_Membranes%20processes.pdf.

10. B. CYNA, G. CHAGNEAU, G. BABLOU, N. TANGHO: Two years of nanofiltration at the Méry-sur-Oise plant. France. *Desalination* 2002, Vol. 147, pp. 69–75.
11. Handbook of Public Water System. HDR Engineering Inc., Wiley, 2001.
12. B. SAUVET-GOICHON: Ashkelon desalination plant – A successful challenge. *Desalination* 2007, Vol. 203, pp. 75–81.
13. M. KABSCH-KORBUTOWICZ: Usuwanie naturalnych substancji organicznych z wody w zintegrowanym procesie MIEX[®]–ultrafiltracja. *Ochrona Środowiska* 2006, vol. 28, nr 1, ss. 17–22.
14. M. KABSCH-KORBUTOWICZ, A. BIŁYK, M. MOŁCZAN: The effect of feed water pretreatment on ultrafiltration membrane performance. *Polish Journal of Environmental Studies* 2006, Vol. 15, No. 5, pp. 719–725.

Kabsch-Korbutowicz, M., Majewska-Nowak, K. Use of Integrated Membrane Processes for Organic Matter Removal from Water. *Ochrona Środowiska* 2010, Vol. 32, No. 3, pp. 27–32.

Abstract: Low-pressure membrane processes are frequently used in the treatment of water intended for human consumption. In order to increase the efficiency of water treatment and reduce membrane fouling, membrane separation processes are integrated with other biological, chemical or physical processes (creating so-called integrated processes). In this paper four integrated processes were analyzed for the efficiency of natural organic matter removal from water: sequential coagulation/ultrafiltration, in-line coagulation/ultrafiltration, sequential ion exchange/ultrafiltration, and simultaneous ion exchange/ultrafiltration (hybrid process). Another major objective of the study was to determine how the coagulant or ion-exchange resin dose, as well as the

method used for the realization of the process, affected the transport properties of the membrane and the final quality of the water. The experiments involved model solutions containing natural organic matter, an alum coagulant for the coagulation process and a MIEX[®] resin for the ion exchange process. The integrated ion exchange/ultrafiltration process, regardless of whether conducted in the sequential or simultaneous mode, provided water of a higher final quality as compared to the integrated coagulation/ultrafiltration process. With all the integrated processes tested, similar decrease in membrane fouling was observed. Taking into account the comparable treatment effects obtained with either the sequential or the hybrid process, preference should be given to the hybrid process, which, owing to the lack of the sedimentation step, lowers the overall treatment costs.

Keywords: Ultrafiltration, coagulation, ion exchange, natural organic matter.