

Jan SZUKALSKI

Katedra Podstaw Techniki SGGW

Instytut Inżynierii Precyzyjnej i Biomedycznej PW

Krzysztof KULICKI

COBRABID-AQUA

Rezultaty prac badawczo-rozwojowych nad oczyszczalnikami wody do celów technologicznych

Wstęp

W artykule omówiono rezultaty prac badawczo-rozwojowych¹, które przeprowadzono dla optymalnych, w odniesieniu do warunków zewnętrznych, rozwiązań oczyszczalników wody do celów technologicznych. Zaprezentowano rezultaty prac nad realizacją zaproponowanych trzech zasadniczych typów urządzeń o wydajności do 5 m³/dobę i o przewodności wody wyjściowej poniżej 0,1 μS/cm (typ I), 1 μS/cm (typ II), 10 μS/cm (typ III).

Celem pracy było zbadanie funkcjonowania i dobór szczególnie korzystnych w odniesieniu do warunków eksploatacji zaproponowanych rodzajów węzłów: oczyszczania wstępnego, odwróconej osmozy, i dejonizacji z recyrkulacją.

¹Prace badawczo-rozwojowe były przedmiotem projektu celowego, dofinansowanego przez Komitet Badań Naukowych (projekt nr 77613 94/C 1816), zostały zrealizowane i wdrożone pod kierunkiem autorów w firmie Complex Ltd.

Węzeł oczyszczania wstępnego

Elementy składowe. Węzeł oczyszczania wstępnego w swej kompozycji jest uzależniony od składu wody surowej: może być ona komunalna i chlorowana lub ozonowana bądź z własnego ujęcia, zawierająca duże stężenia związków organicznych, krzemionki, żelaza w związkach humusowych. Najogólniej określając, wstępny układ oczyszczający powinien zawierać: filtr wstępny, odżelaziacz i zmiękczac.

Przy niskich stężeniach żelaza (ok. 1 mg/dm³), zmiękczac może być wykorzystywany także i do odżelaziania, co znacznie upraszcza konstrukcję węzła oczyszczania wstępnego.

- woda o przewodności właściwej około 1 μS/cm znajduje zastosowanie w przemyśle farmaceutycznym (Aqua Purificata – Farmacopea Polska 1990);
- woda o przewodności właściwej 5–10 μS/cm ma szeroki zakres zastoso-

wań, np.: w farmacji, w zakładach galwanizacyjnych, w przemyśle drobnym.

Warunek jałowości wody występuje nie tylko przy zastosowaniach farmaceutycznych, ale i np. w mikroelektronice. Dotyczy to także zabezpieczenia przed dostępem pyłów.

W związku z powyższym zaproponowano realizację trzech zasadniczych typów urządzeń do oczyszczania wody:

Typ I:

wydajność	do 5 m ³ /dobę
przewodność właściwa	do 0,1 μS/cm
aspirogenność wody	wg Farmakopea Polska, wyd. V, 1990
jałowość wody	Polska norma PN-75 C-046115/03 Woda i ścieki. Badania mikrobiologiczne. Oznaczenia liczby bakterii metodą płytkową
pobór:	jałowy i bezpyłowy (pyły poniżej 0,2 μm).

Typ II:

wydajność	do 5 m ³ /dobę
przewodność właściwa	około 1 μS/cm
aspirogenność, jałowość i pobór	jak w typie I.

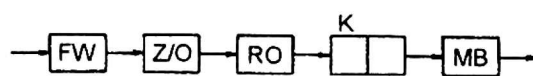
Typ III:

wydajność	do 5 m ³ /dobę
przewodność właściwa	do 10 μS/cm

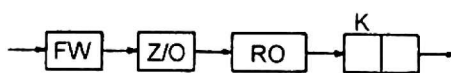
aspirogenność, jałowość i pobór

jak w typie I.

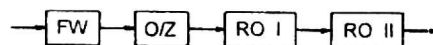
Na rysunkach 1–3 przedstawiono wytypowane do realizacji schematy blokowe układów (Typ I, II i III) oczyszczania wody.



RYSUNEK 1. Typ I. Schemat oczyszczania wody komunalnej do poziomu przewodności właściwej około 0,1 μS/cm: FW – filtr wstępny, O/Z – odżelaziacz/zmiękcacz, RO – stopień odwróconej osmozy, K – kolumny jonitowe (kationit, anionit), MP – kolumna ze złożem mieszanym



RYSUNEK 2. Typ II. Schemat oczyszczania wody komunalnej do poziomu przewodności właściwej poniżej 1 μS/cm: FW – filtr wstępny, O/Z – odżelaziacz/zmiękcacz, RO – stopień odwróconej osmozy, K – kolumny jonitowe (kationit, anionit)



RYSUNEK 3. Typ III. Schemat oczyszczania wody komunalnej do poziomu przewodności właściwej do 10 μS/cm: FW – filtr wstępny, O/Z – odżelaziacz/zmiękcacz, RO I i RO II – pierwszy i drugi stopień odwróconej osmozy

Dobór elementów ciągu oczyszczania

Filtry wstępne. Ważnym elementem wstępnej filtracji jest filtr węglowy. Ma on za zadanie ochronę modułu odwróconej osmozy przed dopływem wolnego chloru lub innych utleniaczy, na które membrana modułu nie jest odporna (Agma Pure..., 1995). Ma on za zadanie rów-

niez obniżenie stężeń związków organicznych, adsorbowanych na powierzchni węgla aktywnego. W szczególnych przypadkach jednak filtr węglowy może być źródłem nadmiernego wzrostu mikroorganizmów, w tym przypadku niezbędne jest postępowanie specjalne.

Do filtrów wstępnych należy zaliczyć również filtr mechaniczny o absolutnym stopniu zatrzymywania 5 lub 10 μm , zatrzymujący stałe zanieczyszczenia przynoszone z wodą zasilającą. Moduł odwróconej osmozy musi być chroniony także przed zablokowaniem cząstkami stałymi. Z tego powodu przed modulem stosować należy filtr o absolutnym stopniu zatrzymywania 5 μm .

Zmiękczenie-odżelazianie. Niezbędne w systemie urządzenie zmiękczające ochrania moduł odwróconej osmozy przed wytrąceniem się warstw wapiennych blokujących moduł. Dobór metody odżelaziania zależy od stężenia jonów żelaza w wodzie zasilającej: jeśli nie przekracza 2 mg/dm^3 , wystarczające może być odżelazianie przebiegające równoległe ze zmiękczeniem w urządzeniu zmiękczającym na złożu jonitowym, regenerowanym chlorkiem sodowym (Clack Corp. 1995). W przypadku występowania znacznie wyższych stężeń jonów żelaza niezbędne jest stosowanie odżelaziacza poprzedzającego zmiękczacz. Optymalne jest zastosowanie odżelaziacza automatycznego.

Poważniejszy problem stanowi nadmierne (powyżej 0,5 mg/dm^3) stężenie jonów manganu; ich usuwanie wymaga zmiany pH wody zasilającej do ok. 8. Jednakże metody usuwania jonów man-

ganu, mimo ich złożoności, są opanowane. Problem sprowadza się głównie do zapobiegania wzrostowi bakterii manganowych, mogących blokować membrany oraz filtry.

Problem mogą również stanowić nieoczekiwane organiczne obciążenia wody, gdy filtr węglowy nie będzie w stanie usunąć tych zanieczyszczeń, należy przewidzieć wówczas zastosowanie koagulatora i systemu odfiltrowującego. Są to przypadki rzadkie.

Moduł odwróconej osmozy. Spełnia on kluczową rolę w procesie wstępnego oczyszczania wody dzięki specjalnie rozwiniętej powierzchni błony półprzepuszczalnej. Przy uwzględnianiu założonej wydajności powyżej 100 dm^3/h pod uwagę należy brać moduły o średnicy ok. 4" i o długości ok. 40", pod ciśnieniem wody zasilającej ok. 1,6 MPa umożliwiające otrzymywanie ok. 200 dm^3/h produktu (Raport z realiz. projektu celowego..., 1994). Powinny one być zainstalowane w serii pilotażowej stacji, ze względu na ich dobrze poznane właściwości. Jeśli moduły te zasilane są wodą komunalną o przewodności właściwej ok. 800–1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, woda demineralizowana będzie miała przewodność właściwą 10–20 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Wyżej podaną wielkość przewodności właściwej należy traktować jako ogólną miarę oczyszczenia wody, przy czym odsalanie wody od poszczególnych jonów nie przebiega jednakowo, np. jeśli stopień odsolenia silnie zjonizowanego jonu glinu jest powyżej 99%, dla jonów sodu osiąga tylko 90%. Cząstki

organiczne o masie cząsteczkowej powyżej 200 są usuwane w około 99%.

Jeśli woda po pierwszym stopniu odwróconej osmozy (o przewodności właściwej ok. 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$) zostanie poddana oczyszczeniu w drugim stopniu odwróconej osmozy, możliwe jest uzyskanie wprost wody o przewodności właściwej ok. 5–7 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Dejonizacja na kolumnach o złożu rozdzielonym. Woda wstępnie oczyszczona w procesie filtracji, odżelaziania, zmiękczenia i metodą odwróconej osmozy może być doczyszczona do poziomu przewodności właściwej ok. 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ w kolumnach jonitowych o złożu rozdzielonym. Jako pierwszą w ciągu wodnym stosuje się kolumnę ze złożem kationitu (silnie kwaśnego), następna kolumna zawiera silnie zasadowy anionit.

Regeneracja jonitów może być automatyczna lub ręczna. Przy czym regeneracja ręczna nie jest uciążliwa i odbywa się z niewielką częstotliwością (np. raz na tydzień), co łatwo wkomponować w rytm cyklu konserwacji urządzenia.

Dejonizacja w kolumnie ze złożem mieszanym. Złoże mieszane jonitów umożliwia uzyskanie wody głęboko oczyszczonej, do poziomu przewodności właściwej poniżej 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ i przy $\text{pH} = 7$. Wadą takiego złoża jest większa złożoność regeneracji, z tego powodu złoże to zwykle kończy ciąg oczyszczania i jest zasilane wodą już stosunkowo czystą (rys. 1).

Regeneracja złoża mieszanego może być prowadzona w specjalnej kolumnie, jednak w projekcie, przy założonej

umiarkowanej wydajności stacji oraz przy zasilaniu kolumny ze złożem mieszanym wodą wcześniej oczyszczoną – preferuje się wymianę kolumn roboczych i regenerację na osobnym stanowisku lub w systemie serwisowym.

Filtracja po wymiennikach jonowych. Służy ona do zatrzymywania zanieczyszczeń generowanych z jonitów i z rurociągów, zmniejszając szybkość mnożenia się bakterii. Stosuje się filtry o absolutnym stopniu zatrzymywania do 10 μm .

Filtracja po złożach mieszanych w pętli recyrkulacyjnej. Służy do usuwania pętli recyrkulacyjnej cząstek o średnicy powyżej 0,5 μm (absolutny stopień zatrzymywania), a częściowo – bakterii (patrz pkt recyrkulacja).

Filtracja w punktach poboru. Zadaniem filtracji w punktach poboru jest wychwytywanie cząstek lub bakterii, które dotarły do tych punktów. Filtry takie powinny się charakteryzować dużą powierzchnią filtracyjną, małymi oporami przepływu i małą zawartością substancji ekstrakowalnych oraz efektywnością wychwytywania w szerokim zakresie cząstek przy absolutnym stopniu zatrzymywania do 0,2 μm (DOW, Filmtec, Membranes 1996 i Szukalski, Kulicki 1997).

Sterylizacja oraz usuwanie pirogenów. W niektórych przypadkach, szczególnie przy zastosowaniach farmaceutycznych, niezbędny jest pobór wody jałowej i pozbawionej pirogenów. Operacje te najłatwiej i najefektywniej można wy-

konać metodą filtracji, przy użyciu filtrów o absolutnym stopniu zatrzymywania 0,2 μm i o odpowiednio rozwiniętej powierzchni.

Inne wymagania

Oprócz wymienionych uprzednio wymagań względem wody uzyskiwanej z poszczególnych typów urządzeń, w praktyce występują i inne szczególne wymagania dotyczące maksymalnych stężeń domieszek (zanieczyszczeń) w wodzie; wymagania te wynikają z charakteru procesów technologicznych i są bardzo zróżnicowane stosownie do jej przeznaczenia:

- do wytwarzania powłok metodą galwanizacji niezbędna jest woda o przewodności właściwej 1 $\mu\text{S/cm}$ lub poniżej, do pokrywania metalami specjalnymi,
- dla wytwórni kosmetycznych wymagana jest woda o poziomie przewodności właściwej ok. 5 $\mu\text{S/cm}$,
- dla zakładów optycznych niezbędna jest woda do płukania o przewodności właściwej ok. 0,065 $\mu\text{S/cm}$ i pozbawiona bakterii – do celów specjalnych,
- dla zakładów technologii elektronicznych niezbyt wygórowane wymagania dotyczące czystości wody mogą być następujące (Complex Ltd, 1995, Ametek..., 1995; Dow., 1996, Amberlite, jonity..., 1995):

przewodność właściwa	
maks.	0,1 $\mu\text{S/cm}$,
chlorki	
maks.	0,03 ppm,

substancje	
organiczne	maks. 1,5 ppm,
miedź	maks. 0,04 ppm,
żelazo	maks. 0,1 ppm,
organizmy	
żywe	10 000
	bakterii/24 h/37°C.

Propozycja kompozycji systemów

Zróżnicowane wymagania narzucają producentowi konieczność elastycznego traktowania systemów oczyszczania. Z tego powodu, ze względów technologiczno-konstrukcyjnych i użytkowych należy wyróżnić w układzie bloki:

- oczyszczania wstępnego,
- odwróconej osmozy,
- dejonizacji,
- recyrkulacji w małym obiegu,
- recyrkulacji w dużym obiegu i poboru.

Trzeba zwrócić uwagę, że podział układów na bloki wcale nie oznacza, że w skład np. bloku oczyszczania wstępnego wchodzi zawsze te same elementy (odżelazianie, filtracja, zmiękczenie) i zawsze w tych samych konfiguracjach – modyfikacje szczegółowe muszą być bowiem dostosowane do wymagań odbiorcy (wg wymagań czystości wody) oraz do zanieczyszczeń obecnych w wodzie surowej. Przykładowo – oczyszczanie wody studziennej nie wymaga stosowania etapu odchlorowywania, ale może wymagać etapu usuwania nadmiaru związków organicznych lub krzemionki.

Podział na bloki ułatwia komponowanie układów odpowiednich do potrzeb

przez dobór lub odpowiednią eliminację elementów wewnątrz bloków, w krańcowych przypadkach niektóre bloki mogą być zbędne, np. blok dejonizacji.

I tak odpowiednio w typach I i II w skład zasadniczego układu wchodzi: oczyszczanie wstępne, odwrócona osmoza, dejonizacja i recyrkulacja.

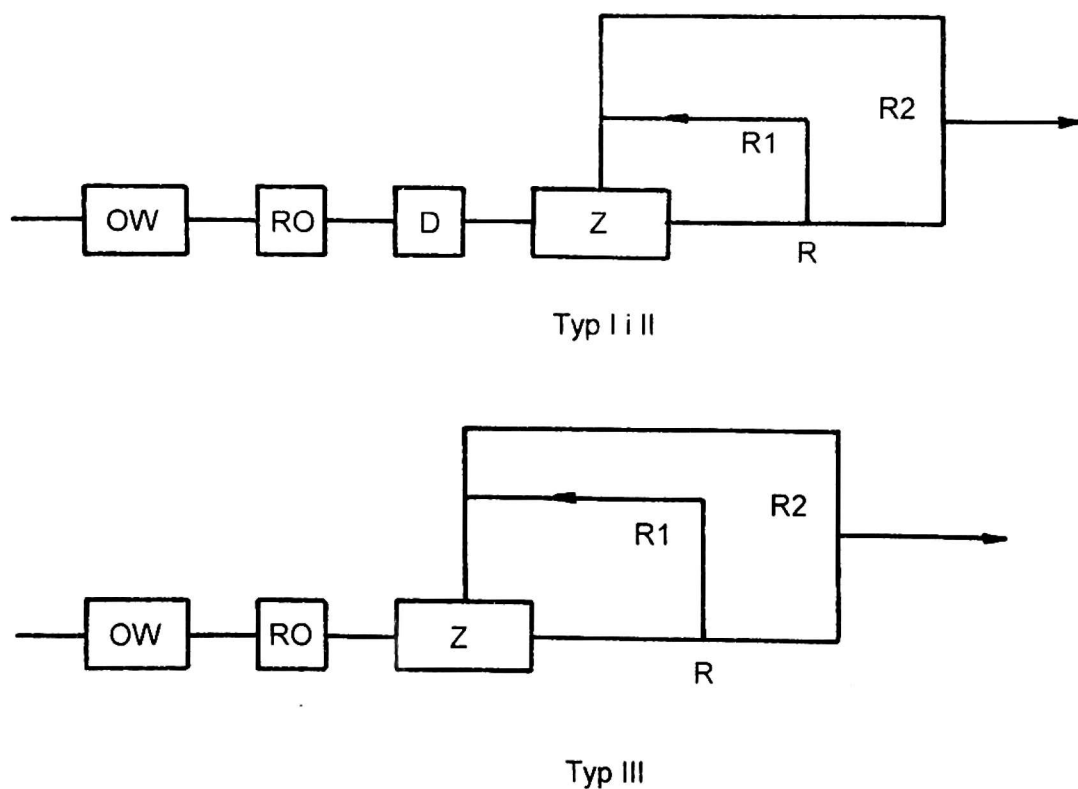
Na rysunku 4 przedstawiono wymienione układy (typ III nie obejmuje dejonizacji). Zakres prac badawczych został poszerzony względem zakresu zakładowego pierwotnie tak, aby dzięki opracowaniu o charakterze zunifikowanym było możliwe łatwe techniczne komponowanie ich w systemy oczyszczania typu I, II i III przedstawione na rysunkach 1, 2 i 3.

Podstawowe procesy technologiczne

Oczyszczanie wstępne. W standardowym pełnym systemie oczyszczanie wstępne obejmuje: filtrację mechaniczną, absorpcję chloru oraz związków organicznych w filtrze węglowym, odżelazianie i odmanganowywanie na złożu BIRM lub Filox (Clack Corp..., 1995), zmiękczenie z wykorzystaniem jonitu w formie sodowej oraz zbiornik wody wstępnie oczyszczonej.

Na rysunku 5 przedstawiono schemat pełnego bloku oczyszczania wstępnego.

Odwrócona osmoza. Podstawowy jednostopniowy układ odwróconej osmozy obejmuje: filtrację zabezpieczającą (dokładną) na filtrze o absolutnym



RYSUNEK 4. Schematy blokowe układów typu I, II i III: OW – oczyszczanie wstępne, RO – odwrócona osmoza, D – dejonizacja, Z – zbiornik wody oczyszczonej, R – recyrkulacja, w tym R1 – obieg mały, R2 – duży obieg i pobór

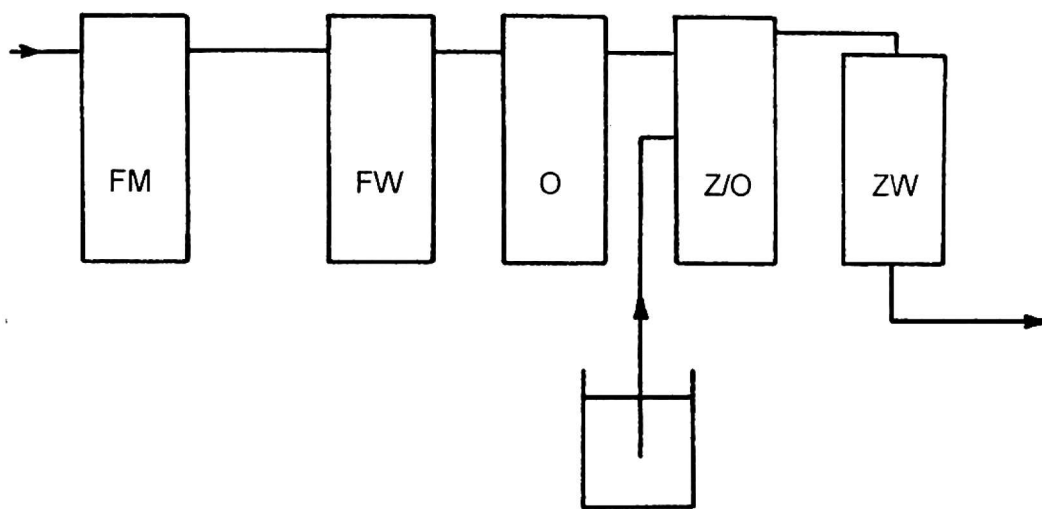
stopniu zatrzymywania 5 μm , pompę ciśnieniową, moduł odwróconej osmozy wraz z układem regulacji wielkości odrzutu wody i układ pomiaru konduktometrycznego. Schemat układu przedstawiono na rysunku 6.

Dejonizacja. System dejonizacji obejmuje: a) w systemie rozwiniętym – dejonizację na złożu rozdzielonym, pomiar przewodności właściwej, dejonizację

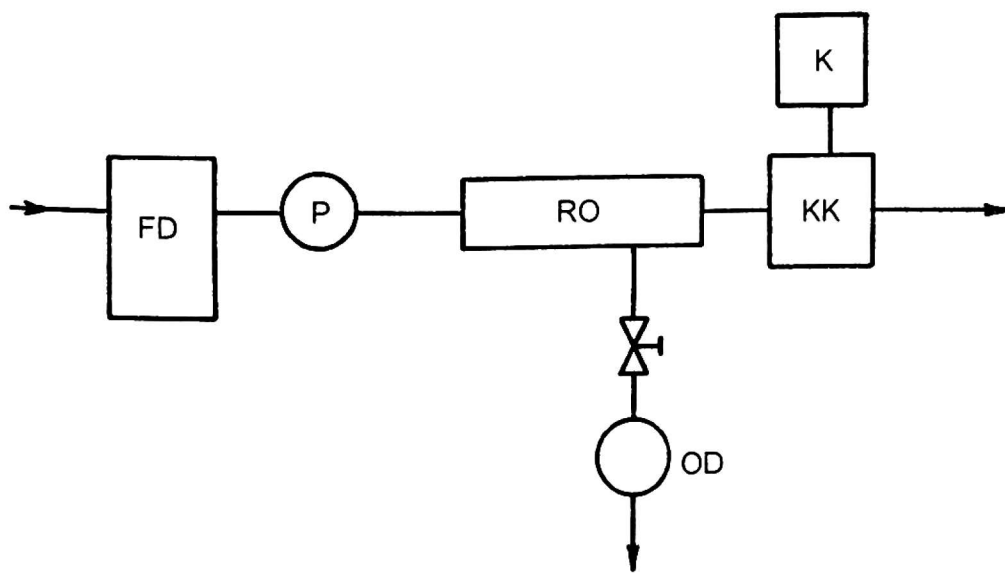
na złożu mieszanym jonitów, filtrację oraz pomiar przewodności właściwej, natomiast w systemie uproszczonym b) – dejonizację na złożu mieszanym jonitów, filtrację i pomiar przewodności właściwej.

Na rysunku 7 przedstawiono schematy wymienionych układów.

Recyrkulacja. Standardowy układ recyrkulacji jest złożony z układu recyr-



RYSUNEK 5. Schemat standardowego bloku oczyszczania wstępnego: FM – filtracja mechaniczna, FW – filtracja węglowa, O – oddelaziacz, Z/O – zmiękcacz (i oddelazianie końcowe), ZW – zbiornik wody wstępnie oczyszczonej



RYSUNEK 6. Schemat jednostopniowego układu odwróconej osmozy: FD – filtr zabezpieczający (dokładny) 5 μm , P – pompa, RO – moduł odwróconej osmozy, OD – odrzut, KK/K – komórka konduktometryczna/konduktometr

kulacji małej oraz recyrkulacji dużej – poboru, a w tym z elementów: zbiornika wody czystej, pompy, kolumny jonitów ze złożem mieszanym, konduktometru oraz filtra precyzyjnego.

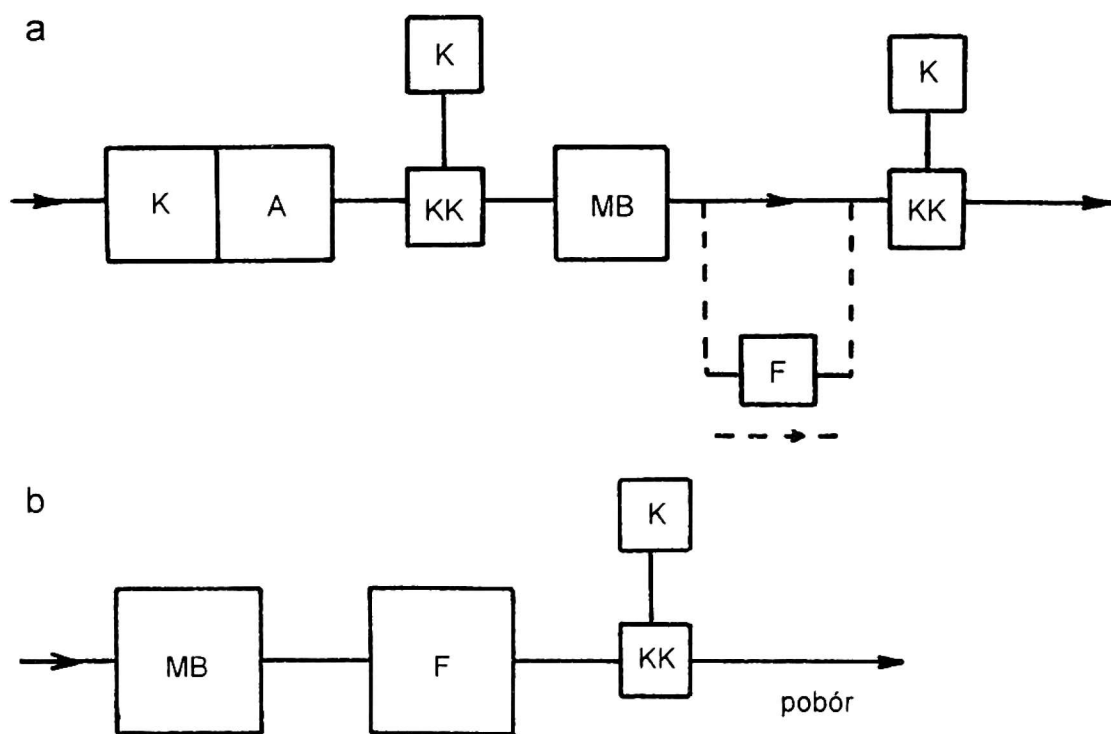
Na rysunku 8 przedstawiono schemat układu recyrkulacyjnego.

Pobór. Jak zaznaczono w punkcie opracowania omawiającym sterylizację i usuwanie pirogentów pobór może nastę-

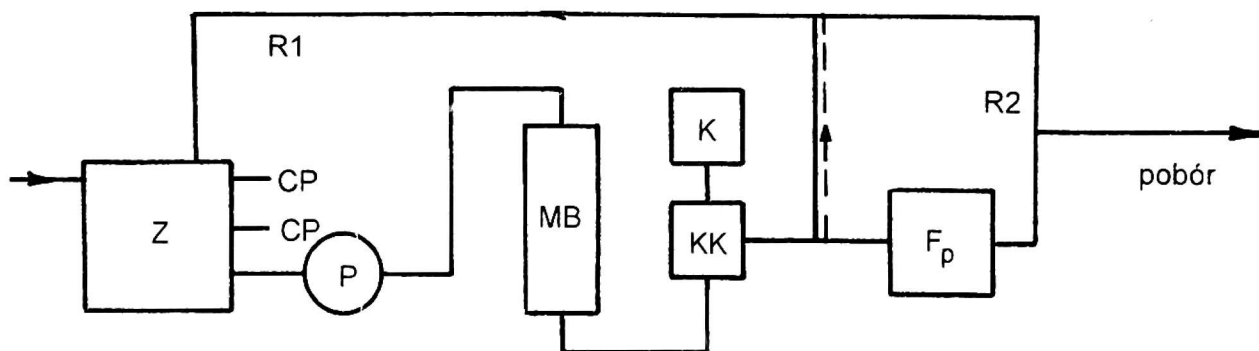
pować w miarę potrzeb, z zachowaniem jałowości lub (i) aspirogenności pobieranej wody.

Rezultaty

Zaproponowano (i wykonano) urządzenia do oczyszczania wody o wydajności do 5 m³/dobę. Pod względem konstrukcyjnym oczyszczalniki dostosowano do różnych źródeł zasilania, w tym do



RYSUNEK 7. Schemat systemu dejonizacji – rozwiniętego i uproszczonego: K, A – kolumny jonitowe ze złożem rozdzielonym, MB – kolumna ze złożem mieszanym, KK/K – komórka konduktometryczna/konduktometr, F – filtr



RYSUNEK 8. Schemat recyrkulacji małej (obiegu małego) R1 oraz recyrkulacji dużej (obiegu dużego) i poboru R2: Z – zbiornik wody czystej, CP – czujniki poziomów, P – pompa, MB – kolumna ze złożem mieszanym, KK/K – komórka konduktometryczna/konduktometr, F – filtr precyzyjny

zasilania ze studni i wodą komunalną. Dostosowano je także do różnych poziomów stężeń domieszek w wodzie surowej.

Zaproponowano elastyczną, blokową budowę oczyszczalników złożonych z bloków oczyszczania wstępnego, odwróconej osmozy i dejonizacji z recyrkulacją wody czystej lub bez recyrkulacji, według wymagań odbiorców. Istotna jest również możliwość zastosowania rozwiniętego systemu dejonizacji lub uproszczonego, w zależności od potrzeb użytkowników.

Zasada elastycznego komponowania elementów układu pozwala na znaczne obniżenie kosztów i przez możliwość znacznej standaryzacji ułatwia wykonawstwo.

W następnej publikacji przedstawione zostaną rezultaty prac badawczo-rozwojowych nad rozwiązaniami poszczególnych węzłów i systemów oczyszczania wody.

Podsumowanie wyników

1. Opracowano wszystkie węzły aparatów do oczyszczania wody i sprawdzono ich działanie.

2. Opracowano i wykonano ciągi wodne projektowanych typów aparatów (typ I, II, III) oraz sprawdzono ich działanie (Szukalski i Kulicki 1997).

3. Stwierdzono, że założone parametry pracy zostały osiągnięte lub uzyskano parametry lepsze, np. w przypadku typu I uzyskano wodę o przewodności właściwej 0,06 (zakładano 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$), w przypadku typu II około 0,1 (zakłada-

no 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$). W przypadku typu III przewodność wynosiła około 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$, a zakładano 5–10 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Z aparatu typu I uzyskano wodę o znacznie niższym poziomie zanieczyszczeń metalami ciężkimi (około 0,1 ppb) od zakładanego (poniżej 1 ppb).

Literatura

- CLACK CORP. 1995: *Water Treatment Materials – Activated Carbon*, BIRM, Filox. ITS, Warszawa.
- Odzielacz półautomatyczny typu PA, oferta produkcyjna 1994: Complex Ltd. (arch.).
- Raport z realizacji projektu celowego 7 7181 92C/0783; 1994: COBRABID (arch.).
- Complex Ltd. Sprawozdanie z projektu celowego 1995: Oczyszczalniki wody o wydajności 3–5 m³/dobę, przeznaczone do celów technologicznych – uruchomienie wytwarzania.
- Aqua Pure, Kuno Pro-Water, Water Softeners 1995: (arch. COBRABID-AQUA).
- AMETEK – filtry węglowo-mechaniczne, oferta produkcyjna. 1995.
- DOW, Filmtec Membranes 1996: Technical Bulletin, Minneapolis USA.
- Amberlite, jonity, zestaw danych technicznych 1995: Promat.
- SZUKALSKI J., KULICKI K. 1997: *Podstawowe procesy i rozwiązania oczyszczania wody do celów technologicznych*. Przegl. Nauk. Wyd. Mel. i Inż. Środ. SGGW (w druku).

Summary

The results of researches on the water purifying devices for technological purposes. The results of works due to constructing of water purifying devices for technological purposes up to 5 m³ per twenty-four hours efficiency are presented. Mainly works consist on the optimal adaptation standard blocks for purifying using the way of reversal osmosis

– deionisation. Discussed results of works on modules of pre-purifying, reversal – osmosis, deionisation and the optimal configurations (in authors opinion) of construction of the three types of purifying devices are proposed. Article concerned the discussing of the main technical problems (recirculation) actual for constructors and users.

Authors' address:

J. Szukalski
Agricultural University
02-528 Warszawa, ul. Rakowiecka 26/30
Poland
K. Kulicki
COBRABID-AQUA
Warszawa, ul. Łucka 13
Poland