

Zdzisław Grabowski, Bogumił Rzerzycha, Helena Grabowska,  
Maria Wybór, Jerzy Cyran, Jan Solnica

## Wstępne utlenianie domieszek wody dwutlenkiem chloru i usuwanie produktów ubocznych utleniania na przykładzie wodociągu Sulejów–Łódź

Wodociąg Sulejów–Łódź, pracujący od 1973 r. w oparciu o wody ujmowane ze zbiornika sulejowskiego, jest jednym z trzech systemów zaopatrzenia aglomeracji łódzkiej w wodę. Technologia uzdatniania wody, stosowana w tym wodociągu, wynika z różnej jakości ujmowanej wody. W zależności od rodzaju i stopnia jej zanieczyszczenia mogą być zastosowane następujące procesy:

- wstępne utlenianie dwutlenkiem chloru (od lipca 1994 r.) lub awaryjnie chlorem na ujęciu w Bronisławowie,
- przepływ wody rurociągiem o średnicy 1600 mm i długości 36,6 km do stacji uzdatniania w Kalinku,
- wstępna alkalizacja wapnem hydratyzowanym,
- sorpcja prekursorów trihalometanów na pylistym węglu aktywnym,
- koagulacja w klarownikach z warstwą osadu zawieszzonego,
- alkalizacja wapnem hydratyzowanym i ługiem sodowym,
- filtracja pospieszna na filtrach antracytowo-piaskowych i piaskowych,
- utlenianie ozonem,
- dezynfekcja chlorem i dwutlenkiem chloru (od września 2000 r.).

Ze stacji uzdatniania w Kalinku woda przepływa grawitacyjnie rurociągiem o średnicy 2200 mm i długości 7,7 km do zbiorników wody czystej w pompowni „Chojny”, a stamtąd tłoczona jest do sieci miejskiej. Obecna średniodobowa wydajność wodociągu Sulejów–Łódź wynosi 30+50 tys. m<sup>3</sup>/d.

Jakość ujmowanej wody jest bardzo różna w skali roku, a szczególnie trudne do uzdatniania wody występują w okresach spływu wód roztopowych i powodziowych. Ujmowana w tych okresach woda zawiera dużo kwasów humusowych i innych prekursorów THM. Utlenianie domieszek takiej wody chlorem (do 1994 r.) powodowało powstawanie dużych ilości chloroformu, okresowo do 110 mg/m<sup>3</sup>, przy wartości dopuszczalnej 30 mg/m<sup>3</sup>.

### Zastosowanie dwutlenku chloru w uzdatnianiu wody

Prowadzone wcześniej działania w kierunku wyeliminowania przypadków przekroczeń zawartości chloroformu w wodzie, a mianowicie:

- zmniejszenie dawek chloru w utlenianiu wstępnym,
- zastosowanie pylistego węgla aktywnego przed koagulacją,
- zwiększenie dawek siarczanu glinu w koagulacji,

były mało skuteczne i nie obniżyły stężeń chloroformu do wartości dopuszczalnej. W związku z tym dokonano rozeznania możliwości zastosowania alternatywnych – w stosunku do chloru – środków utleniających, nie powodujących powstawania trihalometanów. W rozważaniach wstępnych brano pod uwagę ozon i dwutlenek chloru. Każdy z tych utleniaczy umożliwiał eliminację chloroformu z wody, ale niósł ryzyko powstawania produktów ubocznych utleniania, w tym również nieobojętnych dla zdrowia [1,2].

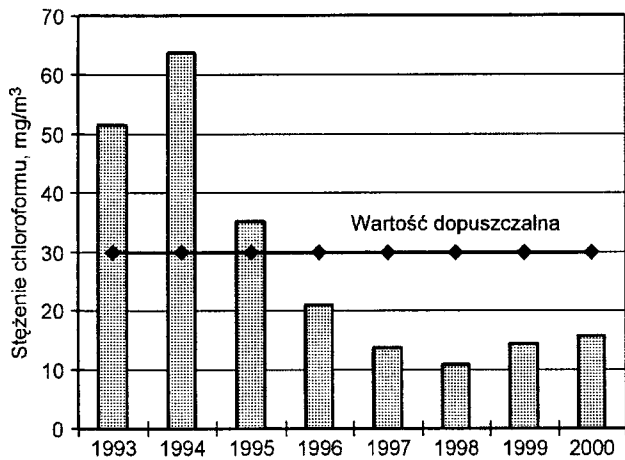
W latach 1992–1994 przeprowadzono badania laboratoryjne nad zastosowaniem dwutlenku chloru w procesie utleniania wstępnego. Jednocześnie zebrano opinie na temat możliwości zastosowania dwutlenku chloru do utleniania domieszek wody powierzchniowej [3,4]. O wyborze dwutlenku chloru zdecydowały względy ekonomiczne oraz przewidywany czas realizacji inwestycji. Nakłady na utlenianie wstępne ozonem byłyby kilkadziesiąt razy wyższe, a czas realizacji kilkakrotnie dłuższy. Dwutlenek chloru ma silne właściwości bakteriobójcze, wirusobójcze oraz zarodnikobójcze, hamuje rozmnażanie glonów, niszczy także fito- i zooplankton. Ponadto utlenia związki żelaza i manganu oraz związki organiczne, powodując lepsze ich usuwanie w procesie koagulacji. Pozwala także uzyskać całkowicie pomijalne tworzenie się chloroformu i innych organicznych chlorowcopochodnych [1,2,6].

W procedurze przetargowej wybrano projektanta instalacji oraz dostawcę urządzeń (Wallace and Tiernan). Jednocześnie zakupiono chromatograf jonowy do oznaczania produktów ubocznych utleniania, tj. chlorynów i chloranów. Instalacja do wytwarzania i dawkowania dwutlenku chloru pracuje od 7 lat niezawodnie [5].

Zastąpienie chloru dwutlenkiem chloru w procesie utleniania wstępnego domieszek wody ujmowanej ze zbiornika sulejowskiego spowodowało obniżenie zawartości chloroformu w wodzie dopływającej do stacji uzdatniania w Kalinku do wartości poniżej granicy oznaczalności przyrządu pomiarowego (3,75 mg/m<sup>3</sup>). Wartości stężeń chloroformu w wodzie odpływającej ze stacji uzdatniania do sieci miejskiej w latach 1993–2000 podano na rysunku 1.

### Usuwanie produktów ubocznych utleniania dwutlenkiem chloru

Z chwilą wprowadzenia dwutlenku chloru do technologii uzdatniania wody pojawił się problem produktów ubocznych utleniania, tj. chlorynów i chloranów [5,6]. Zakup chromatografu jonowego DIONEX DX-300 (USA) w czasie uruchamiania



Rys. 1. Średnioroczne stężenia chloroformu w wodzie na odpływie z wodociągu Sulejów-Łódź w latach 1993–2000

instalacji do produkcji i dawkowania dwutlenku chloru umożliwił kontrolę zawartości chlorynów i chloranów (poziom oznaczalności  $0,05 \text{ g/m}^3$ ) w wodzie dopływającej do stacji uzdatniania w Kalinku i wtłaczanej następnie do miejskiej sieci wodociągowej. Ilość powstających chlorynów i chloranów w wodzie dopływającej do stacji uzdatniania w Kalinku zależała od dawki dwutlenku chloru, jakości ujmowanej wody i czasu przepływu.

Z uwagi na różną jakość wody ujmowanej w ciągu roku i okresy występowania dużej liczby organizmów planktonowych oraz zakwitów sinic, do utleniania wstępnego zastosowano dawki dwutlenku chloru w granicach  $0,5+3,2 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ . Suma powstających w tych warunkach chlorynów i chloranów stanowiła  $13+57\%$  dawki dwutlenku chloru, przy czym chloryny stanowiły średnio  $37,6\%$  dawki  $\text{ClO}_2$ , zaś chlorany – średnio  $5,6\%$ . Wyniki uzyskane w czasie uzdatniania wód powodziowych o dużym ładunku zanieczyszczeń wykazały, że znaczna ilość dwutlenku chloru była wówczas zużywana na utlenienie różnych związków występujących w wodzie i dlatego stężenia powstających w tym okresie chlorynów i chloranów były zdecydowanie mniejsze niż podczas uzdatniania wody przy normalnych stanach.

Dotychczas w Polsce nie stosowano w skali technicznej dwutlenku chloru do utleniania wstępnego domieszek obecnych w wodach powierzchniowych, a tym bardziej nie usuwano produktów ubocznych tego procesu. Badania laboratoryjne przeprowadzone w okresie od stycznia do marca 1998 r. pozwoliły na sprecyzowanie warunków, w jakich usuwanie chlorynów i chloranów podczas uzdatniania wody zachodziło najefektywniej. W badaniach laboratoryjnych ustalono, że:

- do redukcji chlorynów i chloranów można zastosować dwie sole Fe(II), tj. siarczan żelaza ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) lub chlorek żelaza ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), ze wskazaniem w warunkach wodociągu Sulejów-Łódź na siarczan żelaza,
- sól Fe(II) powinna być dawkowana z odpowiednim wyprzedzeniem w stosunku do siarczanu glinu i flokulantu,
- czas wyprzedzenia 10 min gwarantował całkowitą redukcję chlorynów,
- przy naturalnym i lekko kwasowym odczynie wody uzyskano 100% redukcję chlorynów, natomiast przy odczynie zasadowym stopień redukcji był niższy,
- niezależnie od pH wody chlorany nie były usuwane,
- nadmiar soli Fe(II) podwyższał barwę i mętność wody.

Jednocześnie z prowadzonymi badaniami sprawdzono trwałość stosowanych roztworów soli Fe(II), w zależności od ich stężenia, oznaczono pH tych roztworów i ustalono wymagane dawki. Wartość niezbędnej dawki soli Fe(II), w zależności od dawki dwutlenku chloru, ustalono w oparciu o wyniki badań laboratoryjnych. Niezbędna dawka soli Fe(II) wynosiła:

- dla dawki  $1,0 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ :  $8+10 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ ,
- dla dawki  $1,2+1,5 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ :  $9+12 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ ,
- dla dawki  $2,0+3,0 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ :  $17+20 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ ,
- dla dawki  $>3,0 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ :  $20+30 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ .

Wnioski z badań laboratoryjnych posłużyły do zaprojektowania i wykonania tymczasowej instalacji do dawkowania soli Fe(II) w warunkach technicznych. Do stosowania w stacji uzdatniania wody w Kalinku wytypowano siedmiowodny siarczan żelaza, który dawał lepsze efekty redukcji chlorynów od chlorku żelaza, a ponadto miał wymagany atest PZH, dopuszczający go do stosowania w procesie uzdatniania wody do picia. W tymczasowej instalacji wykorzystano istniejący zbiornik zarobowy z instalacją cyrkulacyjną do sporządzania roztworów roboczych siarczanu żelaza. Zastosowano pompę z przepływomierzem elektromagnetycznym, gwarantującym precyzyjne dawkowanie soli Fe(II). Poprzez dobór odpowiedniego miejsca dawkowania zapewniono 10-minutowy czas kontaktu wody z solą Fe(II) przed koagulacją siarczanem glinu. Ze względu na kwasowy odczyn roztworu siarczanu żelaza, urządzenia i instalację wykonano z materiałów kwasoodpornych. 15 czerwca 1999 r. rozpoczęto dawkowanie siarczanu żelaza, a tym samym rozpoczęto badania nad skutecznością usuwania chlorynów i chloranów z wody w warunkach technicznych. Stężenia chlorynów i chloranów oznaczane były w wodzie na następujących etapach jej uzdatniania:

- na dopływie do stacji uzdatniania w Kalinku, przed dawkowaniem soli Fe(II),
- przed koagulacją, po kontakcie z solą Fe(II),
- po ozonowaniu,
- na dopływie do zbiorników wody czystszej,
- na odpływie do sieci miejskiej.

W tabeli 1 podano zawartość chlorynów i chloranów w wodzie dopływającej do stacji uzdatniania w Kalinku, w zależności od stosowanej dawki dwutlenku chloru w latach 1995–2000, natomiast w tabeli 2 zestawiono średnie stężenia chlorynów i chloranów na poszczególnych etapach uzdatniania wody, w odniesieniu do dawek dwutlenku chloru i siarczanu żelaza, oraz uzyskany stopień redukcji chlorynów.

## Wnioski

♦ W badaniach przeprowadzonych w skali technicznej na wodociągu Sulejów-Łódź zastosowano do utleniania wstępnego dwutlenek chloru w ilości  $0,5+3,2 \text{ gClO}_2/\text{m}^3$ , natomiast do redukcji powstałych chlorynów – siarczan żelaza w zakresie dawek  $2+24 \text{ gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$ . Dobrze dobrana dawka siarczanu żelaza gwarantowała 100% redukcję chlorynów. Sole Fe(II) nie usuwały chloranów, przy czym niezredukowane chloryny podczas ozonowania wody zostały utlenione do chloranów.

♦ Zawartość chloranów w wodzie uzdatnionej była sumą chloranów dopływających do stacji uzdatniania w Kalinku i chloranów powstałych podczas ozonowania wody. Przy tej

Tabela 1. Zawartość chlorynów i chloranów w wodzie dopływającej do stacji uzdatniania w Kalinku, w zależności od dawki dwutlenku chloru (utlenianie wstępne), w latach 1995–2000

Dawka $\text{gClO}_2/\text{m}^3$	Chloryny, $\text{g}/\text{m}^3$			Chlorany, $\text{g}/\text{m}^3$		
	zakres	śr.	% dawki $\text{ClO}_2$	zakres	śr.	% dawki $\text{ClO}_2$
0,5	0,088+0,352	0,176	35,2	pom+0,088	0,008	1,6
0,6	0,146+0,352	0,249	41,5	pom+0,075	0,010	1,6
0,8	0,160+0,386	0,294	36,7	pom+0,079	0,017	2,1
1,0	pom+0,565	0,334	33,4	0,052+0,092	0,066	6,6
1,2	0,379+0,617	0,410	34,1	pom+0,097	0,072	6,0
1,5	0,222+0,788	0,471	31,4	0,066+0,136	0,098	6,5
1,7	0,151+0,789	0,475	27,9	0,094+0,169	0,118	6,9
1,8	0,783+1,065	0,908	50,4	0,118+0,136	0,129	7,1
2,0	0,402+1,204	0,890	44,5	0,094+0,254	0,147	7,3
2,5	0,828+1,125	0,989	39,5	0,147+0,345	0,204	8,1
2,8	0,937+1,002	0,972	34,7	0,157+0,194	0,173	6,2
3,0	0,542+1,369	1,275	42,5	0,169+0,216	0,192	6,4
3,2	1,085+1,264	1,174	36,7	0,187+0,192	0,189	5,9

pom – poniżej oznaczalności metody, tj. <0,05  $\text{g}/\text{m}^3$ 

Tabela 2. Średnie stężenia chlorynów i chloranów na poszczególnych etapach uzdatniania wody w wodociągu Sulejów–Łódź

Data badań	Średnia dawka $\text{ClO}_2/\text{g}/\text{m}^3$	Woda po wst. utlenianiu $\text{ClO}_2$		Średnia dawka soli $\text{Fe(II)}$ $\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{m}^3$	Chloryny po redukcji $\text{g}/\text{m}^3$	Redukcja chlorynów %	Woda po ozonowaniu	
		chloryny $\text{g}/\text{m}^3$	chlorany $\text{g}/\text{m}^3$				chloryny $\text{g}/\text{m}^3$	chlorany $\text{g}/\text{m}^3$
VI 1999	1,09	0,472	0,078	9,1	0,061	87,1	pom	0,133
VII 1999	1,12	0,103	0,071	8,2	po	100,0	pom	0,095
VIII 1999	2,63	1,090	0,165	16,9	0,232	78,7	pom	0,370
IX 1999	2,19	0,880	0,215	16,1	0,232	73,6	pom	0,391
X 1999	0,81	0,393	0,054	7,7	0,082	79,1	pom	0,167
XI 1999	0,96	0,362	0,051	4,3	0,169	53,3	pom	0,248
XII 1999	0,61	0,250	pom	4,8	0,052	79,2	pom	0,100
I 2000	0,60	0,262	pom	4,6	0,036	86,2	pom	0,084
II 2000	0,50	0,160	pom	0	–	–	pom	0,124
III 2000	0,50	0,135	pom	0	–	–	pom	0,168
IV 2000	0,80	0,260	pom	3,8	0,081	68,8	pom	0,100
V 2000	1,78	0,670	0,108	9,5	0,205	69,4	pom	0,294
VI 2000	0,99	0,378	0,040	7,5	0,053	85,9	pom	0,115
VII 2000	0,65	0,223	0,032	2,0	0,115	48,4	pom	0,176
VIII 2000	1,42	0,362	0,091	3,4	0,064	82,4	pom	0,149
IX 2000	1,99	0,833	0,151	9,7	0,331	60,2	pom	0,507
X 2000	1,72	0,793	0,125	12,5	0,159	79,9	pom	0,328
XI 2000	1,27	0,573	0,090	12,3	0,070	87,8	pom	0,195
XII 2000	0,56	0,294	pom	4,3	0,062	78,9	pom	0,146
I 2001	0,50	0,199	pom	4,4	0,020	89,9	pom	0,042
II 2001	0,73	0,288	0,016	5,0	0,061	78,8	pom	0,124
III 2001	1,37	0,408	0,086	11,0	0,107	73,8	pom	0,224
IV 2001	1,21	0,254	0,750	6,8	0,083	67,3	pom	0,218

pom – poniżej oznaczalności metody, tj. <0,05  $\text{g}/\text{m}^3$ 

samej dawce dwutlenku chloru, lecz różnej jakości ujmowanej wody, powstawały różne ilości chlorynów i chloranów w wodzie dopływającej do stacji uzdatniania w Kalinku. Biorąc pod uwagę wartości średnie obliczono, że 37,6% stosowanej dawki dwutlenku chloru stanowiły chloryny, a 5,6% chlorany. W badaniach uzyskano średnio 77% redukcję chlorynów.

◆ Przedawkowanie soli  $\text{Fe(II)}$  spowodowało pogorszenie jakości wody, tj. wzrost intensywności barwy, mętności i zawartości związków żelaza ogólnego, szczególnie w okresach ujmowania wód podziemnych.

◆ Koszty zastosowania omawianej metody uzdatniania wody były niskie i wynosiły średnio 0,004  $\text{zł}/\text{m}^3$  wody.

## LITERATURA

1. M. DORE, M. POUILLOT, M. DERNAT: Zastosowanie dwutlenku chloru do uzdatniania wody pitnej. 1990.
2. A. L. KOWAL, M. ŚWIDERSKA-BRÓŹ: Oczyszczanie wody. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa–Wrocław 1996.
3. M. LEBIEDOWSKI, A. JODŁOWSKI: Wpływ dwutlenku chloru na osady z rurociągu przesyłowego Bronisławów–Kalinko. Łódź 1994 (praca nie publikowana).
4. S. A. RYBICKI: Opinia na temat możliwości zastosowania dwutlenku chloru zamiast chloru wykorzystywanego obecnie do wstępnego utleniania wody ujmowanej z Zalewu Sulejowskiego – ujęcie Bronisławów. Łódź 1993 (praca nie publikowana).

5. J. WĄSOWSKI, Z. HEIDRICH: Dwutlenek chloru – stan badań i wdrożeń. PZITS, Warszawa 2001.

6. Zastosowanie  $\text{ClO}_2$  w procesach uzdatniania wody. Materiały informacyjne firmy Wallace & Tiernan, 1994.

---

### Preoxidation of Water Pollutants with Chlorine Dioxide and Removal of Oxidation By-Products in Sulejów-Łódź Waterworks

*Sulejów-Łódź Waterworks have been supplying municipal water since 1973. Because of a comparatively high pollution level and a long distance from the Sulejów reservoir to the treatment plant, the water needs preoxidation. Till 1994, preoxidation was carried out with chlorine (up to  $12 \text{ g/m}^3$  doses), which had the disadvantage of producing large amounts of chloroform (its concentration in treated water in some instances approached  $110 \text{ mg/m}^3$ ). The substitution of chlorine with chlorine dioxide reduced chloroform concentration in the water supplied to the user much below the admissible value ( $\text{mg/m}^3$ , compared to the admissible  $30 \text{ mg/m}^3$ ). A serious drawback of including  $\text{ClO}_2$  oxidation into the treatment train was the problem of how to reduce the formation of chlorites and chlorates, the by-products of the process. The chlorine dioxide doses*

*ranged between  $0.5$  and  $3.2 \text{ g/m}^3$  ( $1.5 \text{ g/m}^3$  on average). Total chlorite + chlorate content accounted for 13 to 57% of the  $\text{ClO}_2$  doses applied (37.6% being accounted for by chlorites which converted into chlorates as a result of ozonation). Since 1999, the Water Treatment Plant of Kalinko near Łódź has been operating a system (the first of that type in Poland), which reduces the quantity of chlorites (and consequently of chlorates) by 77% on average, with the use of  $\text{FeSO}_4$ . The process, however, requires thorough supervision: Overdosage of the ferrous salt increases coloured matter concentration, turbidity and total iron, whereas insufficient dosage fails to provide complete removal of chlorites. The operating cost of the system averages  $\text{USD } 0.001/\text{m}^3$  of water.*